This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LVII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXXIV.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LVII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
v. 57-58
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des LVII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Fortgesetzte Untersuchungen zur Bestimmung der Quantität von Kohlensäure, welche ein Mensch in 24 Stunden ausathmet; von F. A. Scharling 1

Untersuchung des Gänsefettes und der Oelsäure; von Dr. Johann Gottlieb 33

Analyse der Asche der Weinrebe; von G. Crasso in Meifsen . . 67

Analysen der Aschen von Saccharum officinarum L.; von Dr. John Stenhouse 72

Ueber das bei der Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure entstehende Oel; von Demselben 79

Ueber das Harz von Xanthorhoea hastilis; von Demselben . . . 84

Vortheilhaftes Verfahren für die Gewinnung der Phosphorsäure aus Urin für landwirthschaftliche Zwecke; von Demselben . . . 89

Herr Gerhardt und die organische Chemie 93

Ueber Weingährung; von Justus Liebig 118

Ueber die Abwesenheit der kohlensauren Alkalien in dem Blute; von Demselben 126

Baldriansäure und ein neuer Körper aus Käsestoff; von Demselben 127

Ueber das Proteïnbioxyd; von Demselben 129

M644292

Seite

Ueber den Schwefelgehalt des stickstoffhaltigen Bestandtheils der Erbsen; von Demselben 131

Lebhafte Reduction der Chromsäure mittelst Ammoniakgas, Alkoholdunst u. s. w.; von Prof. Böttger 134

Neue, einfache Bereitungsweise der Chlorsäure; von Demselben . 138

Ueber Herba Patchouli; von Dr. Theodor Martius 140

Zweites Heft.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Choloidinsäure und Cholsterin; von Jos. Redtenbacher 145

Ueber die Zusammensetzung des Taurins; von Demselben . . . 170

Notiz über eine neue Entstehungsweise der Metacetonsäure; von Demselben 174

Ueber die Säure des Johannisbrodes; von Demselben 177

Ueber die Extractivstoffe des Harns; von Prof. Dr. Scherer . . . 180

Ueber d. flüssigen Schleimstoff d. thierischen Körpers; v. Demselben 196

Ueber das Nitranilin, ein neues Zersetzungsproduct des Dinitrobenzols; von Dr. J. S. Muspratt und Dr. A. W. Hofmann 201

Untersuchung einiger Cyanverbindungen des Eisens; von Alexander W. Williamson, Phil. Dr. 225

Ueber den Terpentincampher; von A. Wiggers 247

Ueber Faraday's neueste Entdeckung, die Polarisationsebene eines polarisirten Lichtstrahls durch einen kräftigen Elektromagnet zum Rotiren zu bringen; von Rud. Böttger 253

Ueber die durch einen kräftigen Elektromagnet bewirkte, im polarisirten Lichte sich kundgebende Molecülarveränderung flüssiger und fester Körper; von Demselben 257

Seite

Ueber die Magnetisirung des Lichts und das Leuchten der Linien der magnetischen Kraft; von M. Faraday 261

Ueber einige neue Verbindungen und Zersetzungsproducte des Anilins; von Dr. Aug. Wilh. Hofmann 265

Ueber den Kryptolith, eine neue Mineralspecies; von F. Wöhler . 268

Drittes Heft.

Untersuchung der Chelidonsäure; von J. Ud. Lerch 273

Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether; von Ebelmen 319

Ueber die Zersetzung, welche die Knochen durch Caries erleiden; von Frhrn. v. Bibra 356

Untersuchung einiger Mergelarten; von Dr. Krocker 373

Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali; von R. Böttger 381

Berichtigung einer Angabe über chromsaures Zinkoxyd und Kupferoxyd; von Hermann Kopp 386

Lettre adressé à Monsieur le Baron Liebig; par MM. Laurent et Gerhardt 388

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LVII. Bandes erstes Heft.

Fortgesetzte Untersuchungen zur Bestimmung der Quantität von Kohlensäure, welche ein Mensch in 24 Stunden ausathmet; *)

von *E. A. Scharling*,

Professor an der Universität zu Copenhagen.

Nachdem ich in der Versammlung der Naturforscher zu Stockholm 1842 die Ehre gehabt hatte, die Resultate meiner Untersuchungen über die Quantität von dem Kohlenstoff mitzutheilen, welchen in Gestalt von Kohlensäure der menschliche Körper in 24 Stunden durch die Haut und Lungen verliert, haben die französischen Chemiker Andral und Gavarret der französischen Academie eine Abhandlung über denselben Gegenstand vorgelegt, mit dem Unterschiede, dafs sie nur die Menge von Kohlensäure bestimmt haben, welche der Körper durch die Nase und durch den Mund verliert. Auch haben sie ihre Versuche nicht auf verschiedene Zeiten eines Tages ausgedehnt, sondern sie alle zwischen 1 und 2 Uhr des Mittags angestellt.

Da Andral und Gavarret Versuche mit 70 Personen von verschiedenem Geschlecht und Alter angestellt haben, so mufste

*) Die erste Abhandlung s. Bd. XLV. S. 214 dieser Annalen.

ich wünschen, eine Vergleichung zwischen ihren und meinen Resultaten anstellen zu können. Aber eine solche Vergleichung konnte nicht geschehen, bevor nicht das Verhältnifs zwischen der Menge von Kohlenstoff, die der Körper durch Nase und Mund verliert, und der Quantität, welche der Körper auf anderem Wege als durch die Nase und den Mund verlieren kann, bestimmt worden war. Ich habe daher eine neue Reihe von Versuchen vorgenommen, um dieses Verhältnifs aufzuklären, woran ich noch eine andere Frage knüpfte, nämlich ob eine merkliche Menge von der ausgeathmeten Kohlensäure in den Kleidern zurückgehalten werde. Zu diesen Versuchen wurde in der Thür meines Apparats eine Oeffnung angebracht, und in diese ein luftdichtes elastisches Rohr eingesetzt, welches mit einer Maske von Kautschuck verbunden war. Die Maske war so dicht wie möglich um das Haupt der Person gespannt, welche in das Gehäuse eingeschlossen wurde. Der Knabe und Mann, welche zu diesen Versuchen dienten, waren bei einigen derselben ganz nackt und bei anderen hatten sie ihre gewöhnlichen Kleider an. In beiden Fällen wurden gleiche Resultate erhalten, so dafs die Besorgnifs, dafs eine merkliche Quantität Kohlensäure in den Kleidern zurückgehalten werden könnte, sich als ungegründet ausgewiesen hat. Als die Personen bei dem Versuche nackt waren, hatte ich dafür gesorgt, dafs das Zimmer so erwärmt worden war, dafs der Hineingehende nicht fror.

Da ich bei diesen Versuchen die Luft in dem Gehäuse nicht als mit Feuchtigkeit gesättigt betrachten konnte, so wurde die Luft in den Röhren durch Chlorcalcium getrocknet, ehe die Untersuchungen zur Bestimmung der Quantität von Kohlensäure vorgenommen wurden.

Die Resultate dieser Versuche sind folgende :

Ein erwachsener Mann dunstet in 1 Stunde ungefähr 0,373 Grm. Kohlenstoff aus.

Ein Knabe von 10 Jahren dunstet in 1 Stunde ungefähr 0,124 Grm. Kohlenstoff aus.

Ein Mädchen von 10 Jahren dunstet in 1 Stunde ungefähr 0,124 Grm. Kohlenstoff aus.

Ein Mädchen von 19 Jahren dunstet in 1 Stunde ungefähr 0,272 Grm. Kohlenstoff aus.

Werden diese Quantitäten Kohlenstoff von denen meiner früheren Versuche in der Art abgezogen, dafs, wo kein Versuch von 1 — 2 Uhr angestellt worden war, die Mittelzahl von den beiden Versuchen angewandt wird, welche am nächsten vor und nach dieser Zeit angestellt worden sind, so werden folgende Resultate erhalten *) :

	Kohlenstoff aus dem ganzen Körper in einer Stunde ausgedunstet.	Kohlenstoff in einer Stunde ausgedunstet, ohne durch die Nase u. den Mund zu gehen.	Kohlenstoff, welcher durch Nase und Mund ausgeathmet wird.	
			Nach Scharling.	Nach Andral und Gavarret.
	Grm.	Grm.	Grm	Grm.
1. Mannsperson v. 28 Jahren	11,740	0,373	11,367	12,4
2. — v. 16 Jahren	11	0,181	10,819	10,2
3. Knabe von 9¾ Jahren	6,55	0,124	6,426	5,9**)
4. Mädchen von 19 Jahren	8,316	0,272	8,044	7
5. — von 10 Jahren	6,196	0,124	6,072	6

Hiernach will es scheinen, dafs zwischen den in Paris angestellten Versuchen und meinen eine gröfsere Uebereinstimmung stattfindet, als man nach den verschiedenen Individuen und Me-

*) Die in der „Oversigt over Selskabets Forhandlingar" angeführte Tabelle ist unrichtig.

**) Da Andral und Gavarret 6,8 Grm. für einen 10jährigen Knaben fanden, welcher sehr entwickelt war, während der Knabe, welchen ich anwandte, schmächtig und nur 9¾ Jahr alt war, so habe ich 5,9 Grm. angeführt, als die Mittelzahl von Andral's Angaben für einen Knaben von 8 und für einen anderen von 10 Jahren.

thoden der Untersuchung, welche angewandt worden sind, hätte erwarten sollen.

Da die Versuche über die Quantität von Kohlenstoff, welche durch die Haut weggeht, zunächst angestellt worden sind, um zu erkennen, wie viel man zum Höchsten von der Quantität Kohlenstoff, welche der ganze Körper verliert, abziehen müsse, so können die angeführten Resultate eigentlich nicht als blofse Beantwortungen der Frage angesehen werden, ob die Haut überhaupt zur Entwickelung von Kohlensäure beiträgt. Denn die kleinen Quantitäten, welche gefunden wurden, könnten auch von einigen augenblicklichen geringen Undichtigkeiten zwischen dem Gesicht und Maske, oder vom Anus herrühren. Aber selbst wenn dieses, was ich im Uebrigen anzunehmen keinen Grund habe, wirklich der Fall gewesen ist, so wird hierdurch doch offenbar nicht die Uebereinstimmung zwischen meinen und Andral's und Gavarret's Versuchen auf eine wesentliche Weise aufgehoben. Während es mir daher angenehm gewesen ist zu sehen, dafs diese Versuche von mehreren Schriftstellern günstig aufgenommen worden sind, so kann ich nicht die Bemerkung unterlassen, dafs sowohl Weinlig im pharmaceutischen Centralblatt 1843, S. 764, als auch Marchand in seinem »Lehrbuche der physiologischen Chemie,« S. 449, darin Unrecht haben, dafs sie die Zahlengröfsen von Andral und Gavarret mit den *Mittelzahlen* von meinen Versuchen vergleichen, welche zum Theil zu Zeiten angestellt worden sind, wo die entwickelte Quantität von Kohlensäure geringer ist, als zu anderen Zeiten des Tages. Als eine Folge davon weisen Andral's und Gavarret's Versuche bei dieser Zusammenstellung ein etwas gröfseres Resultat aus, als meine Versuche, dafs aber dieses in der Wirklichkeit nicht der Fall ist, zeigt die oben stehende Tabelle.

Professor Liebig mifsbilligt das von mir angewandte Verfahren, indem er annimmt, dafs man die Kohlenstoffmengen

leichter in den Nahrungsmitteln und Excrementen bestimmen könne, als in der ausgeathmeten Kohlensäure, gleichwie es bei einer Untersuchung über die Quantität von Rauch, der von etwas Tabak gebildet wird, leichter ist, das Gewicht des Rauchs zu bestimmen, wenn man zuerst den Tabak und nachher die davon zurückgebliebene Asche wiegt, als wenn man den beim Rauchen gebildeten Rauch aufsammeln und wiegen wollte *). Inzwischen wird es einem Jedem, welcher zu bestimmen versucht hat, wieviel ein Mensch verzehrt, klar seyn, dafs sich dabei so viele Schwierigkeiten darbieten, dafs es fast an das Unmögliche grenzt, mit Sicherheit die nothwendige Genauigkeit erreichen zu können, wenn nicht besondere Umstände eine solche Untersuchung begünstigen. Prof. Liebig glaubt, dafs er solche am nächsten getroffen habe, indem er seine Untersuchungen auf Menschen gerichtet hätte, deren Nahrungsmittel im Grofsen geliefert werden. Als Grundlage zu seinen Versuchen und Berechnungen hat er demnach einige Angaben benutzt, wie viel zum Gebrauch für 855 Soldaten in einer Caserne für einen Monat geliefert wird.

Inzwischen beweisen diese Angaben nach meiner Meinung nicht, was sie beweisen sollen, indem keine Sicherheit vorhanden ist, und nach der Natur der Sache auch nicht vorhanden seyn kann, ob wirklich geliefert worden ist, was angegeben wird. Auch kann die ungefähre Bestimmung der Quantität von Kohlenstoff, welche in den Excrementen eines Soldaten enthalten ist (s. S. 292 der organischen Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie) nicht als befriedigend angesehen werden. Aus diesem Grunde, und nicht weil ich die vielen Schwierigkeiten übersehen hätte, welche sich bei der directen Bestimmung des Gewichts von der ausgeathmeten Kohlensäure darbieten, fand ich mich aufgefordert, diesen Gegenstand einer Untersuchung nach einer an-

*) Bemerkungen über das Verhältnifs der Thierchemie zur Thierphysiologie. Von Liebig. S. 21 — 22.

deren Methode zu unterwerfen, als nach der vom Prof. Liebig gewählten. Dafs Prof. Liebig diefs übersehen hat, wundert mich weniger, als dafs er meine Versuche in sofern tadelt *),

*) Ungeachtet mein Name nicht genannt worden ist (Bemerkungen u. s. w von Liebig, S. 22), so vermuthe ich doch, dafs der Tadel meinen Versuchen gilt, da es mir unbekannt ist, dafs Andere über diesen Gegenstand mit in einem Gehäuse eingesperrten Menschen experimentirt hätten †).

†) Ich bin weit entfernt gewesen einen Tadel auf die früheren Versuche (s. Bd. 45) des Herrn Verfassers zu werfen; was ich in Beziehung auf den Respirationsprocefs hervorheben wollte, war meine Ansicht, dafs alle Bestimmungen der Kohlensäure, ohne Rücksicht auf die Qualität und Quantität der Nahrung werthlos sind : Ein Mensch, der auf Kosten von Zucker oder Amylon athmet, wird ohne Zweifel für je zwei Aeq. Sauerstoff die in seinen Körper treten, ein Aeq. Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure und darin ein dem aufgenommenen gleiches Volum Sauerstoff an die Atmosphäre zurückgeben. Wenn aber bei dem Genufs von geistigen Getränken der Weingeist zu den nämlichen Zwecken verwendet, wenn er in dem Leibe des Menschen in Kohlensäure und Wasser übergeführt wird, so können für je 12 Vol. Sauerstoff, die aus der Luft aufgenommen werden, nur 8 Vol. an die Luft in der Form von Kohlensäure zurückgegeben werden, die übrigen 4 Vol. Sauerstoff verschwinden für die Messung. Dasselbe ist der Fall mit Fett. Ein Mensch der auf Kosten der Bestandtheile der Butter athmet, giebt für je 31 Vol. Sauerstoff die er aufnimmt nur 21 Vol. in der Form von Kohlensäure zurück. Die Bestimmungen des Hrn. Dr. Scharling sind demnach nicht allgemein gültig. — Selbst wenn Hr. Dr. Scharling, *was er nicht gethan hat und was ich tadelte*, die Quantität der Speisen, ihr Gewicht genau angegeben hätte, so würden seine Untersuchungen nur für die einzelnen Fälle wahr und von Werth seyn; so wie er sie giebt, hat er, meiner Ansicht nach, alle seine Mühe und Arbeit für Nichts verschwendet. Es verhält sich damit wie mit den früheren Untersuchungen des Harns, wo man auf das, was durch den Mund eingeführt wurde, nicht die geringste Rücksicht nahm. Der Kohlenstoffverbrauch giebt kein Mafs für den Respirationsprocefs ab. Das einzige zulässige Mafs ist der Verbrauch an Nahrung und Sauerstoff. Ein achtmonatliches Schwein von 120 Pfd. was in Boussingault's Versuchen mit Kartoffeln ernährt wurde, athmete täglich in der Kohlensäure 43 Loth Kohlenstoff aus; wenn die Kartoffeln zum Theil ersetzt worden wären durch Fett, so würde das Verhältnifs ganz anders ausgefallen seyn. Um den Einfluß der Temperatur auf den

dafs dabei keine gehörige Rücksicht genommen worden sey, ob die Personen, mit denen die Versuche angestellt wurden, hungrig waren, oder ob sie erst kurz vorher gespeist hatten; ja er fügt noch die Versicherung hinzu, dafs wenn man ihnen vor der Einschliefsung in das Gehäuse eine Flasche Wein mitgegeben, oder wenn man ihnen vor dem Versuche eine tüchtige Portion Lebertbran eingegeben hätte, die Resultate ohne Zweifel ganz andere geworden seyn würden.

Hieran zweifelt gewifs Niemand; aber Jeder, welcher mit Aufmerksamkeit die Beschreibung meiner Versuche gelesen hat, wird finden, dafs ich soviel wie möglich Rücksicht auf alle die Umstände genommen habe, welche schon Prout zu seiner Zeit als von bedeutendem Einflufs auf die Respiration annahm. Der ausgesprochene Tadel ist also unbefugt.

Verbrauch an Speisen (an Kohlenstoff etc.) festzustellen, dazu braucht man nur die Haushaltungsbücher einer guten Haushaltung im Sommer und Winter zu vergleichen. Der Unterschied ist in beiden Jahreszeiten in die Augen fallend.

Ein Freund von mir (Professor Graham) theilte mir folgende Beobachtung mit, welche alles erklärt, auf was ich die Aufmerksamkeit lenken wollte und was Hr. Dr. Scharling nicht zu verstehen scheint. In den englischen Haushaltungen ist es gewöhnlich, dem Gesinde täglich eine gewisse Quantität Bier zu gestatten. Seit den Mäfsigkeitsvereinen wird in vielen Häusern dieses Bier in Geld gegeben. In einer Haushaltung wo dies geschah, zeigte sich von dieser Zeit monatlich ein stärkerer Brodverbrauch, der mit der Quantität des sonst genossenen Biers im Verhältnifs stand, so dafs also das Bier zweimal bezahlt wurde, einmal in Geld und das anderemal in Brod. So verhält es sich denn mit Hrn. Scharling's Berechnungen, S. 15 und 16. Der Wasserstoff ist im Respirationsprocefs dem Kohlenstoff gleichwerthig, nicht einer allein, sondern beide müssen in Betracht gezogen werden; der Wasserstoff in der Butter, im Brandwein etc. vertritt und ersetzt den Kohlenstoff im Brod und Zucker, daher die scheinbaren Differenzen und Uebereinstimmungen. Was das Vielessen betrifft, so ist dies in allen Gegenden der Erde eine Kunst, welche mit Neigung geübt wird, aber die Virtuosen darin geben keine Anhaltpunkte zu wissenschaftlichen Schlüssen ab. *J. L.*

Mit mehr Recht macht Liebig darauf aufmerksam, dafs seine Angabe von 27,8 Loth Kohlenstoff für Menschen gelte, welche täglich 4 Stunden lang exerciren, und welche also eine starke körperliche Bewegung haben, wogegen Personen, welche in ein Gehäuse eingesperrt sind, sich ruhig verhalten müssen. Aber daraus folgt nur, wenn unsere Versuche im Uebrigen eben so richtig sind, dafs meine Versuche besser, als die von Liebig, geeigneter sind um auszuweisen, wie viele Kohlensäure von den Personen ausgeathmet wird, welche keine so starke körperliche Bewegung haben, dafs sie mit einem vierstündigen Exerciren verglichen werden kann; was wohl für die Mehrzahl der gebildeteren Menschen und namentlich für fast alle Frauenzimmer gültig ist. Zwar hat Prof. Liebig ferner angegeben, dafs in einer ihm bekannten Haushaltung 9 Personen (4 Kinder und 5 Erwachsene) im Durchschnitt jede täglich 19 Loth Kohlenstoff verzehrte; aber da diese Berechnung zum Theil auf einer ganz willkürlichen Bestimmung der Quantität von Kohlenstoff beruht, welche durch die Excremente weggegangen ist *), so hat diese Angabe nur wenig zu bedeuten. Etwas Aehnliches gilt von den Angaben über die Quantität von Kohlenstoff, welche die Gefangenen in dem von ihm angeführten Gefängnisse geniefsen.

Um inzwischen eine vollständigere Vergleichung unserer Versuche ausführen zu können, so habe ich nach Angaben, welche im Folgenden genauer mitgetheilt werden sollen, auszumitteln gesucht, wie viel Kohlenstoff in den Nahrungsmitteln enthalten ist, welche für jeden Matrosen auf den Königl. Dänischen Kriegsschiffen berechnet werden. Bei diesen Berechnungen habe

*) Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie, S. 37. In dieser Haushaltung wurden im Monat verbraucht 150 Pfd. Schwarzbrod u. s. w., der Kohlenstoff der Gemüse und Kartoffeln, des Wildprets, Geflügels und Weins für die Excremente angeschlagen.

ich Prof. Liebig's Analysen über die Kohlenstoffmengen in Fleisch, Brod u. s. w. in der oben erwähnten Schrift benutzt. Das Resultat hiervon ist, dafs jeder Matrose täglich höchstens 22⅘ Loth Kohlenstoff bekommt. Von dieser Quantität mufs der Kohlenstoff abgezogen werden, welcher mit den Excrementen weggeführt wird (nach Liebig = 1,21 Loth).

Aber hierbei mufs ferner noch erinnert werden, dafs die angegebenen Quantitäten von den Nahrungsmitteln, worin die 22⅘ Loth Kohlenstoff enthalten sind, natürlicherweise gröfser sind, als die, welche wirklich verzehrt sind; denn abgesehen davon, dafs bei der Zubereitung und Austheilung der Nahrungsmittel etwas verschüttet wird, so haben natürlich die Proviant-Verwalter keinen Grund, sich selbst einer Art Verlustes auszusetzen durch eine zu geringe Angabe, aber zufolge der Natur der Sache ist es fast unmöglich eine ganz richtige zu geben.

In Folge hiervon kann man wohl nur annehmen, dafs die Quantität von Kohlenstoff, welche im Durchschnitt jeder Matrose als Kohlensäure ausgedunstet hat, weniger als 21 Loth betragen hat.

Diese Matrosen waren auf Uebungszügen und hatten daher viel mehr Arbeit als Seeleute im Allgemeinen. Sie haben daher ohne Zweifel mehr Kohlensäure ausgedunstet, als Leute, die weniger arbeiten. Aber hieraus zeigt es sich, insofern man auf solche Berechnungen bauen will, dafs die Menge von Kohlensäure, welche ein stark arbeitender Mann im Allgemeinen als Kohlensäure in 24 Stunden ausdunstet, bedeutend geringer als 27,8 Loth ist.

Nahe verwandt mit den Untersuchungen über den Einflufs körperlicher Anstrengungen auf die Respiration sind die Untersuchungen über den Einflufs der Wärme auf dieselbe. Prof. Liebig hat in dem oben angeführten Werke: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“ unter anderem zu zeigen gesucht, in wie fern klimatische Ver-

hältnisse einen grofsen Einflufs auf die Respiration ausüben, und indem er von der Hypothese ausgeht, dafs Menschen und Thiere in kälteren Ländern mehr Sauerstoff einathmeten und eine grössere Menge von Wärme entwickeln, als in den heifsen Gegenden, kommt er zu dem Schlufs, dafs Menschen und Thiere in kälteren Ländern nicht allein eine gröfsere Menge von Nahrungsmitteln bedürfen, sondern auch Kohlenstoffreichere, als in warmen Ländern. Ja er meint sogar, dafs Bewohner warmer Länder krank werden würden, wenn sie dieselben und eben so viele Nahrungsmittel geniefsen wollten, als die Bewohner der kälteren Länder (s. S. 23).

Um diese Sätze zu bestätigen, führt er unter Andern an, dafs Engländer ihren Appetit verlieren, wenn sie nach Jamaika kommen, und dafs die Samojeden eine Menge Fisch, Fleisch, Thran und Talg verzehren, welche letzteren Stoffe bekanntlich sehr reich an Kohlenstoff sind. Aus ähnlichen Gründen nimmt er an, dafs Menschen in dem temperirten Klima im Winter $^1/_8$ Nahrungsmittel mehr bedürfen, als im Sommer.

Damit inzwischen die oben angeführten Erfahrungen eine beweisende Kraft erreichen, ist es nicht genug, dafs sie wahr sind, sondern es mufs weiter untersucht werden, ob nicht andere und wichtigere Gründe, als Wärmeverschiedenheiten, sich hier geltend machen.

Was die Erfahrung anbetrifft, dafs Engländer und andere Bewohner temperirter Klimate ihren Appetit verlieren, wenn sie in wärmere Länder kommen, so wird hierbei nicht bewiesen, dafs dieselben Personen dafür auch weniger Kohlensäure in dem warmen Lande ausathmen, als in dem kalten; und selbst das scheinbare Richtige in Liebig's Schlusse fällt ganz weg, wenn man die Lebensweise der verschiedenen Bewohner ein- und desselben Klima's vergleicht. Was das warme Land anbetrifft, so hat unser gereiste einsichtsvolle Landsmann, Lector Liebmann, mir nachfolgende Verzeichnisse über die täglichen Nahrungs-

mittel mitgetheilt, welche die wohlhabenden Spanier in Mexico bei einer Mittelwärme von + 25° C. geniefsen, sowie über die Kost, welche der einfache Indianer erhält, wenn er auf Reisen die Fremden begleitet oder im Uebrigen für Andere arbeitet. *)

Spanisch-amerikanische Speisekarte unter + 25° Mittelwärme.

Morgens 6 Uhr: Chocolade mit feinem Brod (2 Loth für die Chocolade).

Um 9 Uhr: Warmes Frühstück — 2 Spiegeleier (gebraten in Schweinefett), Bacalao (Bergerfisch, mit Fett geschmort), Kükenfricassé, Frijol (eine Art Bohnen, gebraten in Fett mit Lauch und mit spanischem Pfeffer).

Um 11 Uhr: Früchte, eingemachte Sachen, ein Glas Wein.

Um 2 Uhr, Mittagsmahlzeit: 1) Caldo (eine Tasse Bouillon); 2) Olla podrida (bestehend aus 5 Sorten Fleisch und

---

*) Hr. Dr. Scharling scheint ganz zu vergessen, dafs der ungleiche Wärmeverlust in einem heifsen und einem kalten Klima nur eine einzige derjenigen Bedingungen in sich einschliefst, welche ungleiche Mengen von Nahrung nöthig machen. Die Bewegung und Anstrengung oder, mit anderen Worten, der Stoffwechsel, der Kraft- und Sauerstoffverbrauch bestimmen das Mafs der Nahrung und zwar in allen Ländern der Welt. Während der Arbeiter im Winter bei gleichem Kraft- und Sauerstoffverbrauch dem Verlust an Wärme durch wärmende Kleidung vorbeugen mufs, arbeitet er im Sommer im Schweifs gebadet. Ist der Verbrauch an Nahrung und Sauerstoff gleich, so ist auch die Menge der entwickelten Wärme gleich; in dem einen Fall zeigt sich der Wärmeverlust als eine einfache Abkühlung durch Strahlung und Verdunstung, auf der andern in der gröfseren Menge Wasser, welche ohne Erhöhung der Körpertemperatur Gasform annimmt. In allen Fällen von aufsergewöhnlich starker Anstrengung mufs, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, den Taglöhner-Rationen etwas (Kohlenstoff, Wasserstoff etc.) zugesetzt werden. Der hungernde Arme kennt gegen Hunger keinen anderen Schutz, als dafs er sich in sein Bett legt, wenn er nämlich ein Bett hat. *J. L.*

12 — 16 Sorten Küchengewächse *); 3) Fisch mit einer Oelsauçe; 4) Guisado (verschiedene Ragouts); 5) Asado (gebratene Vögel oder Wild); 6) Salate; 7) Frijol; 8) Kuchen; 9) Dulce (eingemachte Sachen).

Um 7 Uhr : Chocolade mit Brod.

Um 11 Uhr, warmes Abendessen : 1) gebratene Küken; 2) Salate; 3) Frijol.

In der Regel verspeifst Jeder zu den Tages-Mahlzeisen 12 warme Tortiller (Maiskuchen), ungefähr von 1½ Loth an Gewicht.

Die Kost der Indianer besteht in der Regel aus 15 grofsen Tortiller, von denen jede etwa 4 Loth wiegt, mit Salz und spanischem Pfeffer.

Man verwundert sich über die Masse von Nahrungsmitteln, welche ein hungernder Samojede geniefsen kann, und wird diefs noch um so mehr thun, wenn man den gemächlichen Spanier sieht (dessen ganze Tagesarbeit darin besteht, dafs er einen Ritt macht), indem er täglich eine Menge von fetten Nahrungsmitteln verzehrt, die weit das übersteigen, was wir Nordländer selbst in dem strengsten Winter geniefsen. Und dennoch lebt der Spanier in Mexico, wie angeführt, unter einer Mittelwärme von + 25° C. und in einem Lande hoch über der See. Es möge mir erlaubt seyn, noch ein Paar Beispiele von gewöhnlicher Gefräfsigkeit in heifsen Klimaten anzuführen. Heber **) erzählt nämlich : »Ich ergötzte mich eines Tages, die eingeborenen Matrosen speisen zu sehen. Sie safsen in einem Kreise auf dem Verdecke mit einer ungeheuren Schale voll Reifs und einer kleinen Sauçeschale gefüllt mit Karrin, stark gewürzt mit

*) Bei dem Anrichten wird sehr sorgfältig dafür gesorgt, dafs jeder besonders etwas von allen Bestandtheilen dieses Gerichts bekommt.

**) Narrative of a journey through the upper provinces of India from Calcutta to Bombay, S. 45.

Knoblauch, welche zwischen jedem dritten und vierten Mann aufgestellt waren. Die Quantität, welche sie verspeisen, ist *ungeheuer*, und sie beweist vollkommen, dafs die gewöhnliche Meinung von der grofsen ernährenden Kraft von Reis falsch ist. Dagegen glaube ich, dafs der vierte Theil Kartoffeln hinreichend seyn würde, um die stärksten und am strengsten arbeitenden Leute zu sättigen.« Dafs Heber's Meinung von der ernährenden Kraft des Reises unrichtig ist, berechtigt nicht, die Wahrheit zu bezweifeln, dafs der Reis in sehr grofsen Mengen verzehrt wird. *)

Von einem Landsmann, welcher ebenfalls die Hinduer als sehr starke Speiser bezeichnet, wenn sie nicht wegen Armuth zur Mäfsigkeit gezwungen werden, wird erzählt, dafs die Hinduer ihre Kinder nicht fragen, ob sie satt geworden sind, sondern dafs sie die Hand auf deren Leib legen, um zu fühlen, ob noch mehr hineingehen könne. Was die wohlhabenden Hinduer anbetrifft, so berichten James Johnston **) und Heber ***), dafs sie der Verzehrung immenser Quantitäten von dem sogenannten »Ghen,« einer Art halbgeschmolzener Butter, die aus der fetten Milch des Büffelochsen bereitet wird, ergeben seyen.

Wenden wir uns von den wärmeren Ländern zu den Polarländern, namentlich nach Grönland, woher wir die zuverlässigsten Nachrichten besitzen, so stimmen verschiedene Gelehrte und Geschäftsmänner, welche längere Zeit in Grönland gelebt haben, darin überein, dafs sie nicht annehmen, dafs die Europäer in der Regel mehr in Grönland verzehren, als in Dänemark. Unser verdienter Landsmann, der Botaniker Vahl, welcher mehrere Jahre in Grönland gelebt hat, erklärt, dafs er gewöhnlich

---

*) Ein Pfund Reis gekocht giebt eine Schüssel voll, welche vier Mann, des Volumens wegen, nicht aufzuessen im Stande sind. *J. L.*

**) The influence of tropical climates on european constitutions, p. 505.

***) In dem angeführten Werke, p. 45.

den ganzen Tag auf die Jagd in den Gebirgen, vom frühen Morgen bis tief in den Nachmittag hinein, gegangen sey, ohne etwas anderes als ein oder zwei Schiffszwiebacke zu geniefsen; und die Mahlzeit nach der Zurückkunft sey nicht gröfser gewesen, als die, welche *er* nach einer eintägigen Wanderung zu sich nehme.

Was die Grönländer selbst anbetrifft, so erklärt der Kapitain Holböll, welcher den gröfsten Theil von 23 Jahren als Inspector auf Südgrönland gelebt hat, dafs die Eingebornen in der Regel nicht mehr verzehrten, als die Europäer, aber da sie nur eine ordentliche Mahlzeit des Tages zu sich nehmen, so verzehren sie unläugbar bei dieser gröfsere Quantitäten, als die Europäer (welche zum wenigsten 3 Mal, zuweilen auch 5 Mal des Tages speisen) bei einer jeden Mahlzeit.

Wenn die Grönländer in der kältesten Zeit Mangel an Nahrung leiden, so kann demselben dadurch abgeholfen werden, dafs jedem täglich $^1/_4$ bis $^1/_2$ Pfund trocknes Brod und eine unbedeutende Quantität Speck oder Thran bewilligt wird. Ueberhaupt nimmt der Gebrauch von zugeführten Nahrungsmitteln, als Brod, Grütze, Erbsen, Mehl und namentlich Kaffee in einem hohen Grade zu, während der Genufs von Seehundsfleisch abnimmt, was unter anderen ganz wider die Nothwendigkeit spricht, so kohlenstoffreiche Nahrungsmittel in den kälteren Gegenden der Erde zu geniefsen.

Dafs inzwischen die Grönländer oft schwelgen, leidet keinen Zweifel. Der Priester Funch führt z. B. in der von ihm herausgegebenen Schrift, welche den Titel : »Sieben Jahre in Nordgrönland« führt, an, dafs die Leichtsinnigkeit der Grönländer sehr grofs sey in Rücksicht auf den Umstand, dafs sie alles das, was ihnen zu einem mehrtägigen Unterhalt gegeben werde, auf einmal verschlängen. Sich auf eine zukünftige Zeit zu versorgen, haben sie noch nicht gelernt, aber dagegen ertragen sie einen mehrtägigen Hunger mit grofser Geduld.

Aber hierbei mufs ferner bemerkt werden, dafs die Zeit, in welcher die Grönländer am stärksten essen, gerade die ist, wo sie am wenigsten von der Kälte leiden. Denn theils haben sie im Sommer am häufigsten Nahrungsmittel genug, theils bringt es ein reicher Fang im Winter mit sich, dafs ihre kleinen Erdhäuser jetzt erleuchtet und durch Thranlampen so erwärmt werden, dafs sowohl die Grönländer, als auch die Europäer genöthigt sind, die meisten Kleider abzulegen, so lange sie sich in den Erdhäusern aufhalten. Die Hitze in diesen Wohnungen ist so grofs, wie in einer Backstube, so dafs die Bewohner fast nackt darin sitzen. 28° C. soll die gewöhnliche Wärme in diesen Wohnungen seyn, welche zum wenigsten die Frauenzimmer im Winter nur selten verlassen, und dazu stets wohl umgeben mit Kleidern von Seehundsfellen, so dafs die äufsere Kälte sie nicht mehr abkühlt, als die Europäer. Bedenkt man ferner, dafs die Luft in einer solchen kleinen Stube, worin viele Menschen versammelt sind, und worin die Thranlampen unaufhörlich brennen, bald sehr reich an Kohlensäure werden mufs, so ist gerade hier ein grofser Mangel an frischer Luft und weit entfernt, dafs eine gröfsere Entwickelung von Kohlensäure durch die Respiration stattfinden sollte, ist der Grund vorhanden, das Umgekehrte zu vermuthen.

Dafs die Bewohner der Tropenländer, welche fast stets in der freien Luft leben, oder in Wohnungen, worin ein rascher Luftwechsel stattfindet, sich unter Verhältnissen befinden, welche für eine freie Respiration weit günstiger sind, kann nicht bezweifelt werden.

Inzwischen sind diese Erfahrungen nicht die einzigen Gründe, nach denen ich glaube mit Recht behaupten zu können, dafs unsere gegenwärtigen Kenntnisse über den Einflufs der Wärme anf die Respiration noch ganz unzureichend sind, um die von Liebig aufgestellten Sätze zu begründen. Ich habe mich nämlich an die Königl. Dänische Admiralität mit der Bitte gewandt,

mir Aufklärung zu verschaffen, welche und wie grofse Quantitäten von Nahrungsmitteln auf Seefahrten nach verschiedenen Gegenden des Erdballs verbraucht werden.

Die Admiralität hat die Gefälligkeit gehabt, mir das folgende genaue Verzeichnifs über alles zuzustellen, was von da mitgesandt worden ist: 1) zur Speisung von 76 Mann auf einer Fahrt nach Westindien vom 14. April 1842 bis 9. October 1843; 2) zur Speisung von 85 Mann auf einer Fahrt in die Nordsee vom 1. Mai bis 30. Juli 1844; 3) zur Speisung von 497 Mann auf einer Fahrt in die Ostsee, Nordsee und bis in das atlantische Meer vom 1. Mai bis 24. August 1841. — (Siehe beifolgendes Verzeichnifs.)

Kann man in wissenschaftlicher Hinsicht den betreffenden Angaben von dem, was in einer bestimmten Zeit von einem Regiment Soldaten verzehrt wird, Glauben schenken, so kann man sich sicherlich noch besser auf die Angaben in der vorstehenden Tabelle verlassen, indem die Matrosen keinen Proviant am Bord führen dürfen, und nach dem Befehl der Officiere wird die gegebene Kost verzehrt, mit Ausnahme von dem, was unvorsichtig oder muthwillig verschüttet wird.

Gleichwie Prof. Liebig, so habe auch ich ausgerechnet, wie viel jeder Mann täglich von der ganzen Masse erhalten hat, indem ich die Mittelzahlen von den Fahrten Nr. 2 und 3 berechnete, um sie mit den Zahlen von der Fahrt Nr. 1 zu vergleichen.

Daraus ergiebt es sich, dafs Syrup und Zucker, Grütze, Erbsen und Rosinen in einerlei Quantitäten verbraucht worden sind. Dagegen sind auf der Fahrt nach Westindien täglich von jedem Mann mehr verzehrt worden:

1,7	Grm.	Speck.
11,8	—	gesalzenes Fleisch.
16,46	—	frisches Fleisch.
29,96	Grm.	

i c h n i

Fahrt nach Westindie

Spec		sten- upen L.Pfd.	Weiſse Bohnen.	Or te	.	Thee.	Puder-Zucker.	Salz.
Sk.Pfd.	L.	kp. Ot.	Tdr. Skp. Ot.	Td		Pfd.	Pfd.	Tdr. Skp. Gl.
25	11	„ $5^{39}/_{96}$	„ 2 $4^{7}/_{10}$	1	$_{16}$	$162^{7}/_{16}$	$2312^{1}/_{16}$	

i c h n i

ner Fahrt in die Nord

4	14			31		$29^{1}/_{2}$	330	„ 3 „

i c h n i

ee, Nordsee und bis

36	9			31	$_{6}$	132	$781^{1}/_{64}$	1 „ „

*) Bei

, ehe man berechnet, wi

Da Prof. Liebig 23,03 Procent Kohlenstoff in 100 Theilen Fleisch berechnet, so kommt ein Ueberschufs von 6,90 Grm. reinen Kohlenstoffs heraus. Eben so ist auf dieser Fahrt so viel Brandwein und Wein mehr als auf den beiden anderen Fahrten verzehrt worden, dafs eine ungefähre Berechnung einen Ueberschufs von 13,26 Grm. Kohlenstoff giebt. Die Summe von diesen Quantitäten Kohlenstoff macht also einen Ueberschufs von 20,16 Grm. aus.

Dagegen sind auf dieser Fahrt 21,27 Grm. Butter weniger als auf den Fahrten Nr. 2 und 3 verzehrt worden. In dem „Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, herausgegeben von Liebig etc." ist S. 993 angeführt worden, dafs gewöhnliche Butter ungefähr $^1/_6$ Buttermilch enthalte; wird hierzu noch $^1/_{20}$ Salz *) gerechnet, so wird das eigentliche Gewicht des Fettkörpers nur 17 Grm. Werden darin 70 Procent Kohlenstoff berechnet, so erhält man im Ganzen 11,9 Grm. Kohlenstoff. Auf den Fahrten 2 und 3 ist auch mehr Brod gegessen worden. Aber dieses war von ungesiebtem Roggenmehl gebacken worden, während das feine harte Brod, welches die Mannschaft auf der Fahrt Nr. 1 bekam, aus gesiebtem Waizenmehl bereitet worden war.

Berechnet man 100 Theile grobes Brod = 67 Theile feinen harten Brods, (indem der Gehalt an Mehl beim Roggen zu 65,6 Procent angegeben wird **), und den Kohlenstoffgehalt darin zu 50 Procent (Liebig berechnet nur 45 Procent in trocknem Roggenbrod), so ergiebt sich ein Unterschied von 5,55 Grm. Kohlenstoff in den ungleichen Quantitäten Brod, welche verzehrt worden sind. Hierbei darf jedoch nicht vergessen werden, dafs

*) Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, von Otto, S. 547.

**) S. L. Gmelin's Handbuch der theoretischen Chemie. Bd. 3, S. 1343

nach der Erklärung mehrerer Seeofficiere und Schiffsführer das Schiffsvolk in der Regel sehr verschwenderisch mit dem groben Brod umgeht, welches nicht geachtet wird, so dafs oft ein Stück grobes Brod theils vor die Thiere am Bord und theils in die See geworfen wird, wogegen sie mit dem feinen Brod sparsamer umgehen.

Durch Addition von 11,9 Grm. Kohlenstoff aus der Butter und den 5,55 Grm. Kohlenstoff von dem Brode werden 17,45 Grm. enthalten. Diese Gröfse gibt an, wie viel weniger Kohlenstoff die Matrosen auf der Fahrt nach Westindien verzehrt haben, als die auf den Fahrten 2 und 3. Aber diese Gröfse ist um 2,71 Grm. kleiner als die, welche ausdrückte, wie viel Speck, Fleisch und Brandwein mehr auf der Fahrt nach Westindien verzehrt worden war. Oder mit anderen Worten, ungeachtet ein Unterschied in der Beschaffenheit der Nahrungsmittel Statt gefunden hat, so sind doch die Quantitäten Kohlenstoff, welche die Betreffenden täglich verzehrt haben, auf das Genaueste gleich grofs. Bei dieser Berechnung ist angenommen worden, dafs der Kohlenstoff der Kleie von dem Roggenbrode unverbrannt durch den Körper gehe.

Ungefähr ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man geradezu das Gewicht der festen Nahrungsmittel bestimmt, welche auf den verschiedenen Fahrten verzehrt worden sind. Denn während jeder Mann auf der Fahrt nach Westindien täglich 833 Grm. (oder ungefähr 55 bis 56 Loth) erhielt, so hat jeder Mann auf den anderen Fahrten täglich 835 Grm. erhalten *). Von den flüssigen Sachen ist dabei eben so viel Oel verzehrt worden; dagegen ist auf der Fahrt nach Westindien einem jeden Mann $^{5}/_{100}$ Pot Wein und Brandwein mehr als auf den anderen Fahrten gegeben worden.

*) Das Gewicht des Brodes nach der oben angeführten Weise als feines hartes Brod berechnet.

Werden diese Angaben mit denen von dem Lector Liebmann verglichen, wonach die Indianer in Mexico auf Reisen täglich 15 Tortiller oder Maiskuchen verzehren, so ergibt sich daraus eine annähernde Uebereinstimmung, welche immer verdient hervorgehoben zu werden. Auf dem Schiffe, welches nach Grönland ausgesandt wurde, beträgt die verabreichte Kost täglich ungefähr 64 Loth; aber hierbei mufs bemerkt werden, dafs diefs weit mehr ist, als sie in der Regel verzehren, was daraus hervorgeht, dafs sie in Grönland bedeutende Quantitäten verkaufen, und die Schiffer erklären sich aufser Stande anzugeben, wie viel da wirklich verzehrt wird.

Wollte man nach diesen Thatsachen bestimmen können, wie viel Kohlenstoff jedes Individuum täglich ausgeathmet hat, so müfste man auch wissen, wie viel Kohlenstoff im Durchschnitt mit den Excrementen ausgeleert wird. Aber diese Data fehlen und ich mufs mich daher damit begnügen, auf die bestimmte Erfahrung aufmerksam zu machen: dafs ungeachtet die Matrosen auf der Fahrt nach Ostindien ungefähr 14 Monate lang in dem heifsen Klima lebten, diefs doch keinen verminderten Verbrauch der Quantitäten von Nahrungsmitteln zur Folge hatte, welche im Allgemeinen auf den Königlichen Schiffen bestimmt sind.

Will man also nicht annehmen, dafs in den warmen westindischen Gegenden eben so viel Kohlenstoff ausgeathmet worden ist, als in den kälteren nördlichen, so mufs in den wärmeren Klimaten ein gröfserer Theil von den Nahrungsmitteln im unverdaueten Zustande aus dem Körper wieder ausgeführt worden seyn, als in den kalten. Aber auf jeden Fall ist es offenbar, dafs sich nicht durch Berechnungen, wie viel oder wie wenig die verschiedenen Bewohner der Erde geniefsen, geradezu beweisen läfst, dafs das Einathmen einer wärmeren Luft es erfordert oder nothwendig macht, dafs man weniger essen und trinken mufs, als beim Einathmen einer kälteren Luft.

Nach meiner Meinung hat die Gewohnheit den am meisten

entscheidenden Einfluſs, wie viel oder wie wenig ein Mensch genieſsen will, wenn er im Uebrigen freie Gewalt hat.

Daſs die meisten Menschen weit mehr Nahrungsmittel verzehren, als sie nothwendig bedürfen, um den ausgeathmeten Kohlenstoff wieder zu ersetzen, wird gewiſs Jeder erkennen, welcher entweder sich selbst oder seine nächste Umgebung beobachtet hat. Daſs diese Lust sich zu überfüllen, wenn ich mich so ausdrücken darf, durch verschiedene Umstände vermindert wird, unter denen Ruhe und Wärme einen bedeutenden Einfluſs haben, ist nicht in Abrede zu stellen. Wenn der träge Lazaron weder Bedürfniſs noch Lust fühlt, so viel zu speisen und zu trinken, wie der Norde, so geschieht dieſs gewiſs viel mehr aus dem Grunde, daſs er den Genuſs der Freiheit von Arbeit gar zu hoch anschlägt, als daſs er nicht ohne Nachtheil für seine Gesundheit mehr zu speisen vertragen könnte. Im Uebrigen mangelt es auch nicht an Berechnungen über die Schwelgereien der Italiener. Man braucht nur Tischbeins Briefe von Neapel vom 10. Juli 1787 an Göthe zu lesen.

Es müssen also erst *directe* Versuche über den Einfluſs der Wärme auf die Respiration angestellt werden, ehe man mit Sicherheit ein Urtheil über diesen Gegenstand aufstellen kann. Wie diese Versuche am besten ausgeführt werden können, so kann man darüber natürlich verschiedene Meinungen haben, aber entschieden ist die Sache für den Augenblick nicht, und ich werde mir daher zu seiner Zeit erlauben, der Königlich Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften anheimzustellen, ob sie nicht Grund finden möge, die nothwendigen Versuche hierüber zu unterstützen.

Dr. O. Kohlrausch *) spricht sich ebenfalls gegen die Meinung aus, daſs die gröſsere Ausdehnung, welche Wärme in

*) Physiologie und Chemie in ihrer gegenseitigen Stellung etc. von Dr. O. Kohlrausch. S. 92 — 94.

der Atmosphäre hervorbringt, einen bestimmten Grund abgeben könnte, in den heifsen Klimaten eine verminderte Kohlensäure-Bildung während der Respiration anzunehmen.

Ohne genauer zu untersuchen, wie viel weniger in einem warmen als in einem kalten Klima verzehrt wird, so glaubt er doch, dafs man sich eine eben so grofse Entwickelung von Kohlensäure in warmen und in kalten Ländern sehr wohl dadurch erklären könnte, dafs sich die Lungen und die Brusthöhle, vielleicht wie die Pupille im Auge, ausdehnen und zusammenzögen, je nachdem es der Bedarf des Körpers erforderlich macht. Bei den gewöhnlichen Athemzügen werden zwischen 20 bis 25 Cubikzoll Luft ausgewechselt. Aber bei einem tiefen Athemzuge kann eine Auswechselung von 100 — 200 Cubikzoll Statt finden.

Bei einem Unterschiede von 50° C. in der Temperatur würde die Luft ungefähr um $^3/_{16}$ ausgedehnt werden, oder anstatt 20 Cubikzolle müfsten zwischen 23 und 24 Cubikzolle bei jedem Athemzuge ausgewechselt werden. Aber eine solche Verschiedenheit findet nur in der kürzesten Zeit des Jahres Statt, denn theils ist der Sommer in Grönland oft sehr warm, theils bringen die Grönländer, wie oben angeführt wurde, einen grofsen Theil im Jahre in ihren warmen Häusern zu, so dafs man im Durchschnitt die Temperaturverschiedenheit kaum gröfser, als 10 bis 15° annehmen kann (die Mittelwärme von Reikavig *) ist $3^1/_2$ und die von Palermo = 14° C.), wodurch dieselbe Menge von Luft nur um $^1/_{20}$ oder $^1/_{16}$ ausgedehnt wird. Hieraus folgt

*) Da mir keine Angabe über die Mittelwärme in Grönland bekannt ist, welche im Uebrigen für Nord- und Südgrönland sehr verschieden seyn mag, so habe ich hier eine Angabe über Island angeführt, welches zwischen dem $93^1/_2$ und $66^1/_2$ Grade nördlicher Breite liegt, während Grönlands Südspitze mit dem 69 Grade nördlicher Breite beginnt.

also, dafs man in Palermo bei jedem Athemzuge 21 Cubikzoll Luft auswechseln wird, während man in Grönland 20 Cubiczoll wechselt, damit dieselbe Menge von Sauerstoff an den Lebensfunctionen Theil nehmen kann.

Ich habe es nicht unterlassen wollen, auf diese Hypothese aufmerksam zu machen, um zu zeigen, wie wenig weit man mit dieser Art Ueberlegungen kommt, wenn man nicht die nothwendigen Thatsachen hat. Einige in den Tropenländern angestellte Versuche würden wesentlich dazu dienen, diese Verhältnisse aufzuklären.

Als einen von den Gründen, weshalb ich geglaubt habe, eine besondere Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand richten zu müssen, will ich nun anführen, dafs es, ehe man nicht die genauesten Angaben über die Quantität von Kohlensäure hat, welche ein gesunder Mensch unter gewöhnlichen Verhältnissen ausathmet, fast unmöglich seyn wird, Schlüsse aus den Untersuchungen über die Quantität von Kohlensäure zu ziehen, welche der Mensch in verschiedenen Krankheiten ausathmet.

Diese letzte Klasse von Untersuchungen ist nichts desto weniger der Gegenstand einer Reihe von Versuchen gewesen mit denen Dr. Hannover und ich ungefähr 1½ Jahr beschäftigt gewesen sind. Wohl sind wir noch weit entfernt, zu bestimmten Resultaten gekommen zu seyn, aber da wir in Folge des Beistandes einer sehr verehrten Gesellschaft mit geeigneteren Apparaten versehen worden sind, als mir früher zu Gebote standen, so will ich in der Kürze den Gang unserer bis jetzt ausgeführten Arbeiten und eine Beschreibung der Apparate und und Arbeitsmethoden mittheilen.

Da ich nicht Arzt bin, so habe ich es meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Hannover, überlassen müssen, die Patienten herbeizuschaffen, mit denen die Versuche angestellt worden sind,

so wie dieser zu seiner Zeit öffentlich bekannt machen wird, was von diesen Versuchen arzneiwissenschaftliches Interesse hat.

An diesem Ort ist noch zu bemerken, dafs wir insbesondere Versuche mit Patienten angestellt haben, welche an Phthisis in verschiedenen Graden, und welche an Chlorosis litten.

Die Versuche sind sämmtlich des Vormittags vorgenommen worden und gewöhnlich zwei Versuche gleich nach einander mit denselben Patienten, jedoch so, dafs das Gehäuse zwischen den Versuchen gehörig ausgelüftet wurde. Von 6 Patienten mit Phthisis hatten 5 weniger Kohlensäure ausgeathmet, als gesunde Personen desselben Geschlechts und Alters. Die Versuche mit dem 6. wiesen keine bemerkbare Verminderung aus.

Bis jetzt sind Versuche mit 4 an Chlorosis leidenden Patienten angestellt, und zufolge derselben scheint kein Grund vorhanden zu seyn, anzunehmen, dafs diese Krankheit eine Veränderung in der Entwickelung von Kohlensäure bewirkt.

Die übrigen Versuche sind mit Personen angestellt, welche litten 1) an chronischer Entzündung der Schleimhaut in den Lungen, 2) an einer Herzkrankheit, 3) an albuminösem Harn, 4) an Blasensteinen und 5) an der Gelbsucht.

Der Apparat, welchen Dr. Hannover und ich in der letzteren Zeit zu unseren Untersuchungen über die Quantität von Kohlensäure angewandt haben, welche der Mensch in einer bestimmten Zeit ausathmet, ist 47 Zoll lang, 72 Zoll hoch und 36 Zoll breit. Das Holz in dem äusseren Gehäuse ist 14 Linien dick, und die 4 Seitenstücke, wovon das eine die Thür ausmacht, sind, gleichwie der Boden und die Decke, mit 64 Schrauben zusammengefügt, dafs man sie leicht auseinander nehmen und das Gehäuse bei Seite stellen kann. Um die Möglichkeit zu vermei-

den, dafs sich eine bemerkbare Quantität von Kohlensäure in den Poren des Holzes condensiren könnte, so sind alle inwendigen Seiten mit Zinkplatten beschlagen, und nur in den Fugen, welche durch die Berührung von zwei Flächen gebildet werden, ist ein dürrer Kitt von Kreide und Schweinefett angebracht worden. In der Thür sind 6 ordentliche Scheiben angebracht, Fig. 3 C, wodurch das Gehäuse fast eben so erleuchtet wird, als das Zimmer, worin es steht. Aufserdem sind 6 kleine Scheiben, Fig. 3 C', also angebracht, dafs man von Aufsen sehen kann, ob das Quecksilber ausläuft, wenn die Schalen niedergesenkt werden *), sowie 4 kleine Scheiben an den Seiten, um die in dem Gehäuse angebrachten Thermometer, Fig. 2 C'', ablesen zu können.

Da ich zur Verminderung der Wirkung der Haarröhrchenkraft in den Glasröhren in der letzteren Zeit Glasröhren von 18 — 20 Zoll Höhe und 6 Linien Breite, Fig. 1 und 2 a, a, anwandte, so war es nicht gut möglich, einen Mechanismus von Holz anzuwenden, um die Schalen mit dem Quecksilber offen zu halten, Fig. 1 und 2, b, b, b; daher wurde eine Wagestange von Eisen mit einem passenden Gegengewicht angebracht, Fig. 2. h, so dafs man mit Leichtigkeit die hölzernen Stäbe, Fig. 2. f, wo die Schalen mit Quecksilber angebracht sind, senken und heben kann.

Dadurch, dafs das Gehäuse auf diese Weise sehr grofs geworden ist, steigt in der Regel die Quantität der Kohlensäure nur um ½ oder 1 Procent, und es würde daher nicht die Mühe belohnen, wenn man einen Kaliapparat anwenden wollte, um die kleine Quantität Kohlensäure aufzufangen, welche die weggehende Luft würde wegführen können. Sollte nämlich der Luftstrom so

*) S. die Beschreibung des älteren Apparats in Bd. XLV S. 218 dieser Annalen.

rasch circuliren, dafs ein bemerkbarer Druck auf das Barometer hervorgebracht wird, so würde man schwierig zuerst eine vollkommene Austrocknung erhalten, und später schwierig vermeiden, dafs kein gröfseres Gewicht von dem Wasser der Kalilösung mitgetrieben würde, als die zugeführte Kohlensäure ausmachen könnte.

Hierzu kommt noch, dafs es bei diesen Versuchen weit mehr darauf ankommt, die relativen Verhältnisse zu bestimmen, welche zwischen den Quantitäten von gesunden und von kranken Menschen ausgeathmeter Kohlensäure Statt findet, als auf eine absolute Bestimmung, welche dadurch entgeht, dafs man die Austrocknungs- und Kaliapparate wegläfst, eine höchst beschwerliche Arbeit, deren Ausführung nicht die darauf verwandte Zeit und Mühe belohnen kann. In der Regel wurden 40 Potter Wasser ausfliefsen gelassen, wodurch also auf das Genaueste 2160 Cubikzoll Luft aus dem Gehäuse ausgesogen wurden, worin ungefähr 6 — 8 Gran Kohlensäure oder 2 — 3 Gran Kohlenstoff enthalten sind. Diese Gröfse wechselt natürlicherweise ein wenig nach dem Luftdruck und der Temperatur in dem Gehäuse, aber sie kann auf jeden Fall berechnet werden, in so fern man diese Correction für nöthig erachtet.

Dadurch, dafs sich die Quantität von Kohlensäure, welche während des Versuchs entwickelt wird, in einem so gro fsen Raume vertheilt, wird es von der gröfsten Wichtigkeit, die verschiedenen Ablesungen der Luftmengen in den Röhren mit der gröfsten Sorgfalt auszuführen.

In dieser Beziehung kann man nicht vorsichtig genug seyn, um eine ungleiche Wärme für die verschiedenen Röhren zu vermeiden. Namentlich darf man nicht die Röhren so stellen, dafs der Zug von den Fenstern und Thüren darauf wirken kann. Ingleichen mufs erinnert werden, dafs, nachdem die Röhren heraus in das Zimmer gebracht worden sind, in den meisten Fällen zum wenigsten 12 Stunden darauf hingehen, ehe die Luft in

ihnen allen einerlei Temperatur angenommen hat. Auch mufs man dafür sorgen, dafs die Röhren während des Ablesens in einerlei Richtung gehalten werden. Um diefs zu erreichen, wurde auf jedes Quecksilberbassin ein feststehender Pfosten angebracht, versehen in einem Abstande von 1 Fufs mit 2 festen Aesten. Dadurch, dafs jedes Rohr mit einer Zange gefafst und darauf dicht über die beiden Winkel, welche die auf gehörige Weise ausgeschnittenen Aeste bildeten, gehalten wurde, glückte es, in dieser Hinsicht eine erträgliche Sicherheit zu erreichen.

Die Quecksilberbehälter (welche von Holz und deren 4 Stück vorhanden waren, so dafs die Röhren von 4 Versuchen ungefähr gleichzeitig abgelesen werden konnten), waren so mit Quecksilber gefüllt, dafs man das Auge bei dem Ablesen mit der Oberfläche des Quecksilbers gleich halten konnte. Nichts desto weniger wurde es doch unmöglich, mit aller der Schärfe ablesen zu können, welche man wünschen mufs, und namentlich war es nicht selten der Fall, dafs die Haarröhrchenkraft zu Irrthümern Veranlassung gab, wenn nicht das Rohr mit grofser Sorgfalt mehrere Male einiger Mafsen stark auf und nieder bewegt wurde.

Eben so ist man oft in Zweifel, welchen Bruchtheil man angeben soll, wo das Ablesen nicht direct nach einer von den ganzen Abtheilungen am Rohr geschehen kann. Will man daher die gröfstmöglichste Genauigkeit erstreben, so mufs man die Röhren zweimal ablesen, natürlich nach einem Zwischenraum von einigen Stunden. Wird hierauf eine Mittelzahl berechnet, welche der Mitteltemperatur und dem Mittelbarometerstand entspricht, in so fern diese eine Veränderung erlitten haben, so erhält man in der Regel die richtigste Messung, welche erreicht werden kann, und namentlich bekommt man hierdurch Gelegenheit, die Richtigkeit beider Ablesungen zu controliren. Da nämlich die Ausdehnung und Verminderung in den Röhren verhältnifsmäfsig für alle einerlei werden mufs, so kann man durch

eine einfache Rechnung bald sehen, ob die gehörige Uebereinstimmung Statt findet, oder wenn diefs nicht der Fall ist, eine neue Ablesung vornehmen.

Auf diese Weise mufs man für jeden Versuch zum wenigsten 6 verschiedene, genaue Ablesungen vornehmen; aber die darauf verwandte Mühe wird dadurch belohnt, dafs man zeitig Fehler entdeckt, welche, wenn sie späterhin bemerkt werden, nicht zu berichtigen sind. — In Rücksicht auf die Berechnung der Versuche ist die nachfolgende Formel benutzt. Bei allen Berechnungen hat der polytechnische Examinand Thomson die Güte gehabt zu assistiren, so wie er auch die angewandte Formel berechnet hat.

Berechnung der Formel.

Wird das Volum von der in dem Rohr eingesperrten Luft A genannt (erste Messung), die Wärme t und der Luftdruck b; das Volum, welches zurückbleibt, nachdem die Wasserdämpfe weggenommen worden sind, A′ (zweite Messung), die Wärme t′ und der Luftdruck b′; endlich das Volum, nachdem die Kohlensäure weggenommen worden ist, A″ (dritte Messung), die Wärme t″ und der Luftdruck b″, so ergiebt sich die Kohlensäurequantität als Differenz zwischen dem Volum A′ und A″, nachdem diese auf 0° Wärme und 336‴ Luftdruck reducirt worden sind. Demnach ist die in dem Rohr vorhandene Menge von Kohlensäure :

$$z = \frac{A' b'}{336 (1 + m t')} - \frac{A'' b''}{336 (1 + m t'')} = \frac{1}{336} \left(\frac{A' b'}{1 + m t'} - \frac{A'' b''}{1 + m t''} \right)$$

wenn m der Ausdehnungscoefficient der Luft ist.

Um die Menge von der in dem Gehäuse vorhandenen Kohlensäure zu bestimmen, so kann man die darin enthaltene Luft auf

die Wärme t und den Luftdruck b reduciren, wobei sie denselben Umständen unterworfen ist, wie die Luft A. Bedeutet K den Raumumfang des Gehäuses, T die Wärme und B den Luftdruck von der darin vorhandenen Luft, so ist der reducirte Raumumfang des Gehäuses

$$K' = \frac{K B (1 + m t)}{b (1 + m T)}$$

Bezeichnet k das Volum der in dem Gehäuse befindlichen Kohlensäure, so ist $\frac{k}{K'} = \frac{z}{A'}$, also

$$k = \frac{K' z}{A} = \frac{K B}{336 A b} \frac{(1 + m t)}{(1 + m T)} \left(\frac{A' b'}{1 + m t'} - \frac{A'' b''}{1 + m t''} \right)$$

$$= \frac{K B}{336 . b} \times \frac{(1 + m t)}{(1 + m T)} \times \left(\frac{A' b'}{A (1 + m t')} - \frac{A'' b''}{A (1 + m t'')} \right)$$

Bei dem Versuche wird $\frac{A'}{A}$ und $\frac{A''}{A}$ als Mittelzahl von drei Beobachtungen bestimmt.

$$\frac{A'_1}{A_1} \quad \frac{A'_2}{A_2} \quad \frac{A'_3}{A_3} \text{ und } \frac{A''_1}{A_1} \quad \frac{A''_2}{A_2} \quad \frac{A''_3}{A_3}.$$

Setzt man

$$\frac{A'_1}{A_1} + \frac{A'_2}{A_2} + \frac{A'_3}{A_3} = a', \text{ und } \frac{A''_1}{A_1} + \frac{A''_2}{A_2} + \frac{A''_3}{A_3} = a'',$$

so wird

$$k = \frac{K B}{3 . 336 . b} \times \frac{1 + m t}{1 + m T} \left[\frac{a' b'}{1 + m t'} - \frac{a'' b''}{1 + m t''} \right]$$

Wofern a', a'', θ nach dem Versuche dieselbe Bedeutung haben, wie a', a'', T vor dem Versuche, so wird die Quantität der nach dem Versuche vorhandenen Kohlensäure

$$k = \frac{K B}{3 . 336 b} \cdot \frac{1 + m t}{1 + m \theta} \left[\frac{a' b'}{1 + m t'} - \frac{a'' b''}{1 + m t''} \right]$$

und die Menge der in der Zwischenzeit entwickelten Kohlensäure

$$C' = k' - k = \frac{KB\ (1 + mt)}{3{:}336\ \ b}$$

$$\left\{\frac{1}{1+m\theta}\left[\frac{a'\,b'}{1+mt'} - \frac{a''\,b''}{1+mt''}\right] - \frac{1}{1+mT}\left[\frac{a'\,b'}{1+mt'} - \frac{a''\,b''}{1+mt''}\right]\right\}$$

$$C' = \frac{KB\ (1 + mt)}{3.336.\ b}.$$

$$\left\{\frac{b''}{1+mt''}\left[\frac{a''}{1+mT} - \frac{a''}{1+m\theta}\right] - \frac{b'}{1+mt'}\left[\frac{a'}{1+mT} - \frac{a'}{1+m\theta}\right]\right\} \quad (1)$$

Nun ist

$$\frac{a''}{1+mT} - \frac{a''}{1+m\theta} = \frac{a''-a''}{1+mT} + \frac{a''\,m\,\vartheta}{(1+m\theta)\,(1+mT)}, \text{ wo } \vartheta = \theta - T;$$

oder das letzte Glied ist sehr gering im Vergleich mit dem ersten, und es kann sehr häufig ganz weggelassen werden. Dadurch wird

$$C' = \frac{KB\ \ (1+mt)}{3.336.b\,(1+mT)}\left[\frac{b''\,(a''-a'')}{1+mt''} - \frac{b'\,(a'-a')}{1+mt'}\right] \quad (2)$$

Will man die Rechnung noch mehr abkürzen, so wird gesetzt

$b' - b'' = \vartheta'$, $t'' - t' = \vartheta''$; denn dann wird

$$\frac{b''\,(a''-a'')}{1+mt''} - \frac{b'\,(a'-a')}{1+mt'} = \frac{b''}{1+mt''}$$

$$\left[(a''-a'') - (a'-a')\right] - \frac{a'-a'}{1+mt''}\left[\frac{b'\,m\,\vartheta''}{1+mt'} + \vartheta'\right]$$

welches letzte Glied geringe ist im Verhältnifs zu dem ersten, und wenn jenes Glied ausgelassen wird, so wird

$$C' = \frac{KB\ b''\ (1+mt)}{3.336.b\,(1+mT)\,(1+mt'')}\ (a' - a'' - a' + a''). \quad (3)$$

C' giebt die Quantität der Kohlensäure in Cubikzollen an; wird diese Gröfse mit 0,14850 multiplicirt, so erhält man den Kohlenstoff in Granen, und das Gewicht desselben in Granen wird also

$$C = \frac{0{,}14850\ K\,B\,b''\,(1+mt)}{3.336\,b\,(1+mT)\,(1+mt'')}\,(a'-a''-a'+a''). \quad (4)$$

Bei der Anwendung von 2, anstatt 1, wird ein Glied weggelassen, dessen Gröfse nun untersucht werden soll. Das Glied ist nämlich :

$$+\frac{K\,B\,(1+mt)}{3.336.b}\left[\frac{a''\,b''\,m\vartheta}{(1+mt'')\,(1+m\theta)\,(1+mT)}-\frac{a'\,b'\,m\vartheta}{(1+mt')\,(1+m\theta)\,(1+mT)}\right].$$

Zur Berechnung wird aller Luftdruck mit 336 gleich gesetzt, und die Gröfsen $1+mt$, $1+mt'$, $1+mt''$, $1+mT$, $1+m\theta$ alle gleich 1, wodurch die Berichtigung wird :

$$\tfrac{1}{3}\,K\,m\,\vartheta\,(a''-a') = -\tfrac{1}{3}\,K\,m\,\vartheta\,(a'-a'')$$

die in 3 ausgelassene Gröfse ist folgende :

$$\frac{\frac{1}{3}\,K\,B\,(1+mt)\,(a'-a')}{3.336.b\,(1+mT)\,(1+mt'')}\left(\frac{b'\,m\,\vartheta''}{1+mt}+\vartheta'\right)$$

Werden die Factoren für die Wärme und den Luftdruck eben so wie vorhin behandelt, so erhält man :

$$\tfrac{1}{3}\,K\,(a'-a')\left(m\,\vartheta''+\frac{\vartheta'}{336}\right)$$

Setzt man hier $m = \frac{1}{336}$, was nur Einflufs auf Hundertheile von Granen des Kohlenstoffs haben kann, so wird die Gröfse :

$$\tfrac{1}{3}\,K\,m\,(a'-a')\,(\vartheta'+\vartheta'').$$

Fügt man diese beiden Berichtigungen zu (4), so ist

$$C = 0{,}0001473\,K\,\frac{B\,b''\,(1+mt)}{b\,(1+mT)\,(1+mt'')}\,(a'-a''-a'+a'')-$$

$$0{,}0495\,K\,m\left[(a'-a'')\,\vartheta+(a'-a')\,(\vartheta'+\vartheta'')\right]$$

Die Berechnung von $(a' - a'' - a' + a'')$ geschieht am leichtesten so :

$$a' - a'' = \frac{A'_4 - A''_4}{A_4} + \frac{A'_5 - A''_5}{A_5} + \frac{A'_6 - A''_6}{A_6}$$

$$a' - a'' = \frac{A'_1 - A''_1}{A_1} + \frac{A'_2 - A''_2}{A_2} + \frac{A'_3 - A''_3}{A_3},$$

welche Berechnung erleichtert wird, wenn man vorher den Quotienten $\frac{1}{A}$ für die Werthe von A, welche da verfallen können, berechnet. Der übrige Theil der Berechnung geschieht dann durch Logarithmen, indem man zugleich Tabellen einrichtet, welche den Log. $(1 + mt)$ angeben.

Erklärung der Figuren auf der Tafel.

Fig. 1 zeigt das offene Gehäuse. Fig. 2 den Durchschnitt des Gehäuses. Fig. 3 die Thür. Fig. 4 die äufsere Seite der Decke. Fig 5 den Mechanismus zum Halten auf Glasröhren.

Die Bedeutung der Buchstaben ist bei allen Figuren dieselbe.

A. Hölzernes Gehäuse; die innere Metallbelegung ist nicht abgezeichnet.

B. Das Differentialbarometer.

C, C', C''. Verschiedene Glasscheiben.

D. Haspen vor die Thür.

E. Zwei Stücke Holz mit Handgriff, welche zum Niederdrücken der Holzstücke f, welche die Schalen mit Quecksilber tragen, angewandt werden.

F. Zwei Hülsen von Kupfer, welche zur Vergröfserung des inneren Raums vor dem Gehäuse dienen, auf die Weise, dafs die beiden obersten Glasröhren mit Luft aus dem obersten Theil des Gehäuses gefüllt werden können, wenn Quecksilber ausfliefst.

G. Eine Messinghülse, worin das Glasrohr K angebracht wird.

H. Eine Messinghülse, worin ein Kaliapparat angebracht werden kann, um Luft von Aufsen in das Gehäuse einzulassen.

I. Schrauben, mit denen die einzelnen Seiten des Gehäuses zusammengeschraubt werden.

K. Ein gebogenes Glasrohr, welches, mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt, zum Ausziehen der Luft aus dem Gehäuse dient.

a. Glasröhren.

b. Schalen mit Quecksilber.

c. Mechanismus zum Halten auf Röhren, wenn das Quecksilber in der Schale ausläuft. Fig. 5 weist diese Einrichtung deutlicher aus.

d. Zwei Stücke durchbohrtes Zinkblech, welche zur Beförderung der Mengung der Luft in dem Gehäuse dienen, vorzüglich wenn das Ein- und Ausströmen geradezu durch die Oeffnungen G und H geschah.

e. Zwei Stücke Holz, worauf c, c, c befestigt sind. Diese Stücke sind unbeweglich.

f. Zwei Stücke Holz, worauf g, g, g, g, g, g fest gemacht sind. Diese beiden Stücke ruhen auf den Wagestangen i, und sind oben mit den Stahlcylindern k, k versehen, welche luftdicht durch den Deckel des Gehäuses hervortreten.

g. In Knie gebogene Stücke Holz, welche durch Haspen an f befestigt sind, bestimmt, um darauf die Quecksilberschalen anzubringen.

h. Gegengewicht.

i. Wagestange.

Untersuchung des Gänsefettes und der Oelsäure; von Dr. *Johann Gottlieb* *).

Unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Fettarten und fetten Säuren sind in neuerer Zeit bedeutend erweitert worden, und namentlich waren es die gewöhnlicheren festen fetten Säuren, welche, einer gründlichen Untersuchung unterworfen, die Aufmerksamkeit des Chemikers von Neuem auf diesen Gegenstand lenkten. Dieser Untersuchung folgten auch manche, welche die Feststellung der Constitution der Fette zum Zwecke hatten, oder die Zusammensetzung eines Fettgemenges bestimmten Ursprungs ausmitteln sollten. In letzterer Hinsicht schien es nicht unwichtig, die Zusammensetzung des Gänsefettes näher kennen zu lernen, da dieses so häufig als Nahrungsmittel verwendet wird.

Ich habe daher auf Aufforderung des Hrn. Prof. Redtenbacher in dessen Laboratorium eine Untersuchung der näheren Bestandtheile des Gänsefettes vorgenommen. Allein meine Versuche mufsten bald eine weitere Ausdehnung erhalten, da sich im Verlaufe der Arbeit manche Erscheinungen, ja Widersprüche ergaben, welche vorerst der Erläuterung bedurften, um dann über die Zusammensetzung des fraglichen Fettes die nöthig gewordene Aufklärung zu geben. Die Versuche, welche ich zur

*) Hr. Prof. Redtenbacher bemerkt bei der Uebersendung obiger Abhandlung des Hrn. Dr. Gottlieb folgendes: »Ich glaube, dafs durch diese Untersuchung unsere Kenntnifs über die Natur der Oelsäure wesentlich gefördert worden ist. Ein Hauptverdienst derselben, was nicht Anerkennung genug verdient, ist dabei, dafs Hr. Dr. G. während eines Zeitraumes von zwei Jahren nicht muthlos wurde, und trotz der grofsen Schwierigkeiten, welche die Bestimmung des Atomgewichtes der fetten Säuren und namentlich des der Oelsäure mit sich führen, nicht ermüdete.« D. Red.

Aufhellung der von mir gefundenen Thatsachen anstellte, führten zu allgemeineren, die Eigenschaften der Fette nach mancher, der ursprünglichen Untersuchung fremden, Richtung erläuternden Resultaten, welche ich im Folgenden in der Weise mitzutheilen beabsichtige, dafs ich die Untersuchung des Gänsefettes, als den Ausgangspunkt feststellend, die Fragen, deren Lösung nöthig oder wichtig geworden, daran knüpfe.

Gänsefett, Talgsäure und Margarinsäure.

Die äufseren Eigenschaften des Gänsefettes sind zu bekannt, als dafs sie einer näheren Beschreibung benöthigten; ich kann mich daher mit der Darstellung der chemischen Eigenschaften desselben hier begnügen. Das Gänsefett, der trockenen Destillation unterworfen, giebt Acrolein; es ist sonach der Gehalt an Glycerin, wie bei allen gewöhnlichen Fetten, nicht zu bezweifeln.

Mehrere Pfunde reines Gänsefett wurden mit Kalilauge zu einem klaren Seifenleim gekocht, sodann in einer Destillirblase mit Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt und dann der Destillation unterworfen. Es ging ein trübes, schwach saures Wasser über. Dieses wurde mit Kalkhydrat neutralisirt und eingedampft. Obgleich die Destillation durch sieben Tage fortgesetzt wurde, war die auf diese Weise erhaltene Menge des Kalksalzes so gering, dafs ich auf eine genauere Untersuchung desselben verzichten mufste. Die an Kalkerde gebundene Säure, durch eine Mineralsäure abgeschieden, besafs aber alle Eigenschaften eines Gemenges der in der Butter enthaltenen flüchtigen Säuren, und besonders war der Geruch der ausgeschiedenen Oeltröpfchen nach Butter- und Capronsäure deutlich. Ob auch Caprin- und Caprylsäure vorhanden waren, konnte nicht ausgemittelt werden.

Die in der Blase zurückgebliebenen Säuren wurden nach dem Erstarren zwischen Papier gepreſst und so der gröfsere Theil der Oelsäure entfernt. Die zurückgebliebenen festen Säuren, wiederholt in Weingeist gelöst und durch Krystallisation

und Pressen von der noch anhängenden Oelsäure befreit, stellten eine blendend weifse, glänzende Masse dar, welche geschmolzen beim Erkalten krystallinisch erstarrte und deren Schmelzpunkt bei 58° lag. Dieser konnte selbst bei mehrmaligem Umkrystallisiren, auch aus gröfseren Mengen Weingeist, als man gewöhnlich zu diesem Zwecke anzuwenden pflegt, nicht weiter verändert werden. Demnach ist diese Substanz ein Gemenge von Talg- und Margarinsäure, deren Trennung und Reindarstellung mit einigen Schwierigkeiten verbunden sind und stets gröfsere Quantitäten des Gemisches zu ihrem Gelingen erfordern. Zur Abscheidung der Talgsäure verwendet man die aus einer heifsen alkoholischen Lösung beim beginnenden Erkalten zuerst krystallisirenden Portionen. Bei wiederholtem Auflösen und Trennen des sich zuerst abscheidenden Antheils erhält man endlich die Talgsäure rein. Ich habe auf diese Weise aus Gänsefett reine Talgsäure dargestellt, deren Schmelzpunkt und andere Eigenschaften mit den bereits bekannten vollkommen übereinstimmten. Auch die Zusammensetzung bewies die Identität dieser Säure mit Talgsäure, indem:

0,2985 Grm. Substanz gaben 0,835 Grm. Kohlensäure und 0,345 Grm. Wasser.

Diefs führt in 100 Theilen zu folgender Zusammensetzung *)

	Aeq.		berechnet	gefunden
Kohlenstoff	68	5100	76,69	76,29
Wasserstoff	68	850	12,78	12,83
Sauerstoff	7	700	10,53	10,88
Talgsäurehydrat		6650	100,00	100,00.

*) Diese, sowie alle in dieser Abhandlung angeführten Analysen sind, wenn es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, in der Weise mit Kupferoxyd ausgeführt, dafs zuletzt ein Strom von Sauerstoff durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde.

Wenn man die Mutterlauge, aus welcher beim Erkalten der weingeistigen Lösung des Säurengemenges der gröfste Theil der Talgsäure abgeschieden ist, bei gewöhnlicher Temperatur hinstellt, so scheiden sich anfänglich unreine, später reinere Krystalle von Margarinsäure in Gruppen von porzellanartigen Körnern ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren und sorgfältiges Entfernen der zuerst abgeschiedenen Portionen, kann man so aus dem Gemenge reines Margarinsäurehydrat erhalten. Ein solches aus dem Gänsefett dargestelltes Hydrat, welches alle bekannten Eigenschaften der Margarinsäure besafs, gab mir bei der Analyse folgende Resultate, welche mit den von Varrentrapp erhaltenen vollkommen übereinstimmten:

I. 0,314 Grm. gaben 0,867 Grm. Kohlensäure und 0,355 Grm. Wasser.

II. 0,277 Grm. gaben 0,7645 Grm. Kohlensäure und 0,315 Grm. Wasser.

III. 0,3148 Grm. gaben 0,872 Grm. Kohlensäure und 0,3585 Grm. Wasser.

Diefs führt zu folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

	Aeq.		berechnet	gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	34	2550	75,55	75,30	75,27	75,54
Wasserstoff	34	425	12,59	12,55	12,63	12,65
Sauerstoff	4	400	11,86	12,15	12,10	11,81
Margarinsäurehydrat		3375	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es ist bereits gesagt worden, dafs das ursprüngliche Gemenge der beiden Säuren einen Schmelzpunkt von 58° besafs. Dieser Umstand liefs mich über die eigentliche Natur meiner Substanz durch längere Zeit im Zweifel, indem man bei einem Gemenge von Talg- und Margarinsäurehydrat einen Schmelzpunkt vorauszusetzen berechtigt war, welcher etwa in der Mitte der Schmelzpunkte der beiden Säuren liegt. Directe Versuche, welche ich mit Talg- und Margarinsäure anstellte, bewiesen mir

indefs, dafs Gemische beider Säuren häufig unter 60° schmelzen. Die festen fetten Säuren verhalten sich dabei etwa so, wie gewisse Metalle, deren Legirungen ebenfalls bei viel niedrigerer Temperatur schmelzen, als die Metalle für sich. Da diese Eigenschaft theils bei nicht sehr genauer Untersuchung einer gegebenen Säure Irrthümer herbeiführen kann, andrerseits der Schmelzpunkt bei Gemischen einen ziemlich genauen Schlufs auf die Proportionen der gemengten Säuren erlaubt, so habe ich einige Versuche angestellt, den Schmelzpunkt von Gemischen der beiden Säuren in bekannten Verhältnissen zu bestimmen, deren Ergebnifs in folgender Uebersicht dargestellt ist.

Gemenge von Talgsäure und Margarinsäure :

	zu Theilen	auf Theile	Schmelzpunkt
I.	30	10	65,5°
II.	25	10	65°
III.	20	10	64°
IV.	15	10	61°
V.	10	10	58°
VI.	10	15	57°
VII.	10	20	56,5°
VIII.	10	25	56°
IX.	10	30	56°

Auch die übrigen äufseren Eigenschaften der Gemenge bieten einiges Charakteristische dar, welches in manchen Fällen zum beiläufigen Erkennen der Proportionen beitragen kann. Die erstarrte Talgsäure und Margarinsäure sind ganz krystallinisch, und es zeichnet sich die erstere durch mehr verworrene kleine Krystalle, die letztere aber durch grofse glänzende, nadelförmige Krystalle aus. Das Gemenge V ist aber schon weit weniger krystallinisch, VI beinahe ganz porzellanartig, undurchsichtig und sehr spröde, so dafs es beim Erkalten zuweilen zerspringt. VII ist noch matt, VIII und IX aber, wo die Margarinsäure bereits sehr überwiegend ist, zeigen wieder reinere Kry-

stallisation und ein glänzenderes Ansehen. Dieſs gilt auch von I und II, während III und IV schon V sich sehr nähern. Soweit unsere Kenntnisse von den festen fetten Säuren reichen, kann man überhaupt als richtig annehmen, daſs reine Säuren fast immer nach dem Erstarren im trocknen Zustande ein glänzendes krystallinisches Ansehen haben, während Gemenge von mehreren dieser Säuren eine milchige, matte, meistens sehr wenig glänzende Oberfläche darbieten.

Oelsäure.

Die Oelsäure der nicht trocknenden Fette, von der hier ausschlieſslich die Rede seyn soll, ist schon der Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. Nachdem Chevreul dieselbe aus Schweinschmalz und Menschenfett abgeschieden und untersucht *), unternahm Laurent später die Analyse der im leeren Raum destillirten Oelsäure **). Varrentrapp ***) machte darauf seine Untersuchung der Oelsäure des Mandelöls und Ochsenfettes, welche sich als identisch erwiesen, bekannt und endlich hat Bromeis †) einige Versuche über die Zusammensetzung der Oelsäure, welche in der Butter enthalten ist, veröffentlicht. Die Resultate dieser Untersuchungen stimmen miteinander nicht überein und scheinen zu beweisen, daſs die Oelsäure in verschiedenen Fetten auch verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzungen besitzt.

Chevreul beschreibt seine Oelsäure als ein ungefärbtes Oel von nur leicht ranzigem Geschmack und Geruch und stark saurer Reaction. Sie erstarrte bei einigen Graden unter 0 zu einer weiſsen krystallinischen Masse. Die Bereitungsweise aber,

---

*) Recherches chimiques sur les corps gras etc. pag. 75.

**) Ann. de Ch. et Ph. 1837. Juin. p. 149.

***) Diese Annalen Bd. XXXV, pag. 196.

†) Diese Annalen Bd. XLII, pag. 55.

welcher Chevreul sich bediente, machte eine kleine Verunreinigung mit Margarinsäure möglich. Er gelangte durch seine Analysen der Oelsäure zu der Formel : $C_{70}\ H_{66}\ O_3 + 2$ aq.

Varrentrapp stellte seine Oelsäure mittelst Trennung des ölsauren Bleioxyds vom margarinsauren und talgsauren Bleisalze durch Auflösen in Aether dar. Seine Untersuchung führte ihn zu der Formel : $C_{44}\ H_{36}\ O_4 +$ aq. Varrentrapp's Säure war etwas gelb gefärbt und von saurer Reaction.

Die von Bromeis dargestellte Butterölsäure wurde ebenfalls aus dem Bleisalz erhalten. Sie zeigte eine stark gelbe Farbe, die durch thierische Kohle entfernt werden konnte, was schon beweist, dafs die auf solche Weise dargestellte Säure einen fremdartigen färbenden Stoff enthalte, der ohne Zerstörung der Oelsäure entfernt werden kann. Bromeis gelangte zu der Formel : $C_{34}\ H_{30}\ O_4 +$ aq.

Bromeis machte auch zuerst darauf aufmerksam, dafs seine Oelsäure selbst bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch Sauerstoff absorbire, welcher Umstand die Untersuchung der Oelsäure etwas schwierig macht. Indem ich mir auf die oben angeführte Weise Oelsäure aus ganz frischem Gänsefett bereitete, gelangte ich ebenfalls zu einer von den angeführten verschiedenen Zusammensetzung, auch ergab sich, dafs die Oelsäure aus dem Fette einer zweiten Gans von der Zusammensetzung der ersteren wesentlich abwich.

Diese grofse Verschiedenheit in den Resultaten der Untersuchungen sowohl, als auch der Umstand, dafs die Oelsäure Sauerstoff absorbire, wie ich ebenfalls gefunden, machten es wahrscheinlich, dafs die bisher untersuchten Oelsäuren Gemenge von einer Substanz mit ihren Oxydationsproducten sind, die zum Theil schon in dem Organismus des Thiers oder der Pflanze selbst entstehen, welches Letztere den Umstand noch wahrscheinlicher macht, dafs ich die Bereitung und Untersuchung meiner Oelsäuren bei möglichstem Abschlufs der atmosphärischen

Luft vorgenommen hatte. Um zu einer endlichen Entscheidung dieses Gegenstandes zu gelangen, mufste ich auch die Oelsäure des Mandelöls, Olivenöls und der Butter einer genaueren Untersuchung unterwerfen, welche die eben aufgestellte Vermuthung bestätigte und mir es möglich machte, die Identität aller dieser Säuren nachzuweisen. Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs meine Versuche auch für die übrigen nicht trocknenden Oelsäuren ihre Geltung haben werden, was, wie es aus dem Folgenden hervorgeht, leicht zu entscheiden ist.

Bevor ich aber die Versuche näher anführe, welche die wahre Zusammensetzung der Oelsäure feststellten, mufs ich noch bemerken, dafs dieselben, um zu einem richtigen Resultat zu gelangen, so vorgenommen werden müssen, dafs die fraglichen Substanzen vor dem Zutritt der Luft, namentlich bei höherer Temperatur, als + 10°, möglichst geschützt sind. Das Trocknen derselben mufs daher, nach Umständen, entweder in einem Strome von Kohlensäure, oder im leeren Raume vorgenommen werden, das Abwägen des Oelsäurehydrats behufs der Analyse aber bei einer niedrigen Temperatur geschehen, welche Vorsichtsmafsregeln die rasche Sauerstoffabsorption verhindern, die unfehlbar alle Resultate verderben würde. Da diese Schwierigkeiten bei den früheren Untersuchungen nicht genügend bekannt waren, auch die Darstellung von reiner Oelsäure auf dem bis jetzt eingeschlagenen Wege nicht gelingt, so erklären sich daraus die bei Untersuchung der Oelsäure vorgekommenen abweichenden Ergebnisse. Zur Darstellung der reinen Oelsäure bedient man sich roher Oelsäure, worunter immer die mit Bleioxyd und Aether von allen festen Säuren befreite verstanden wird. Diese enthält, mag sie nun aus Mandelöl, Olivenöl, Gänsefett oder Butter gewonnen seyn, neben reiner Oelsäure noch Oxydationsproducte derselben und eine braun färbende Substanz. Um die Oelsäure davon zu trennen, mufs sie einer zweiten Reinigung unterworfen werden, welche auf folgende Weise gelingt.

Die rohe Oelsäure wird mit Ammoniakflüssigkeit in grofsem Ueberschusse versetzt, um die Bildung von saurem Salze zu verhindern und sodann mit Chlorbarium gefällt. Es schlägt sich ölsaurer Baryt nieder, welcher die Eigenschaften besitzt, die Varrentrapp von ihm angegeben hat. Dieser wird getrocknet und mit Alkohol von mittlerer Stärke gekocht. Dabei schmilzt die Salzmasse zu einer durchsichtigen, zähen Flüssigkeit, weshalb das Auskochen mit Vorsicht bewerkstelligt werden mufs. Dadurch wird ein Theil des reinen, in dem Gemenge enthaltenen, ölsauren Baryts aufgelöst und fällt beim Erkalten des abfiltrirten Weingeists in kleinen krystallinischen Schüppchen nieder. Dieses Verfahren wiederholt man mit neuen Mengen Spiritus, und das so gesammelte Barytsalz wird dann noch ein- bis zweimal aus Alkohol krystallisirt, worauf es ein blendend weifses, lockeres, fein krystallinisches Pulver darstellt, welches bei 100° nicht schmilzt, sondern nur ein wenig zusammenbackt. Es ist reiner ölsaurer Baryt. In dem Weingeist bleibt jene Substanz gelöst, welche die Verunreinigung des rohen ölsauren Baryts ausmacht und dessen leichte Schmelzbarkeit bedingt. Ich werde darauf zurückkommen.

Zur Gewinnung des reinen Oelsäurehydrats wird nun der ölsaure Baryt mit Weinsäure zerlegt und die abgeschiedene Säure durch Waschen mit Wasser von anhängender Weinsäure befreit. Eine zweite Methode der Darstellung von reiner Oelsäure, welche zuweilen leicht und bequem angewendet werden kann, besteht in Folgendem :

Setzt man rohe Oelsäure einer Temperatur von etwa 6 bis 7° unter 0 aus, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse von mehr oder minder fester Consistenz. Die Eigenschaft des Erstarrens ist aber nur der reinen Oelsäure eigenthümlich, während die Oxydationsproducte derselben bei der angegebenen Temperatur flüssig bleiben. Auf diesem Verhalten beruht die

zweite, sehr einfache Darstellungsweise des reinen Oelsäurehydrats, welche mir in dem strengen Winter 1845 erlaubte, gröfsere Mengen reiner Oelsäure mit Hülfe der Kälte schnell zu bereiten. Das Meiste der flüssigen, in den Krystallen der Oelsäure eingeschlossenen, schmierigen Masse mufs vorerst durch Auspressen der erstarrten Säure zwischen Fliefspapier entfernt werden. Es ist nicht rathsam, diefs in einer Presse zu bewerkstelligen, selbst wenn sie eine zu dem Zwecke erforderliche niedere Temperatur besitzt, da die flüssigen Antheile vom Papier, ihrer schmierigen Beschaffenheit wegen, schlecht aufgesogen werden und daher mit einer gröfseren Menge der Säure zugleich der Zweck weit später erreicht wird, als wenn man kleinere Portionen hinter einander behandelt. Es versteht sich von selbst, dafs alle beim Auspressen angewandten Gegenstände kalt seyn müssen, was besonders im Anfange nöthig erscheint, wo noch ein verhältnifsmäfsig grofser Antheil der flüssigen Substanzen mit der Oelsäure gemengt ist, welche sich darin bei einer weit niedrigeren Temperatur auflöst, als erforderlich ist, sie im reinen Zustande zum schmelzen zu bringen. Ist das Pressen einmal vor sich gegangen, so wird die Säure an einen wärmeren Ort gebracht und gleich nachdem sie geschmolzen ist, von Neuem erstarren gelassen. Nach wiederholtem Pressen wird die Säure immer weifser und glänzender, so dafs sie im erstarrten Zustande viele Aehnlichkeit mit der aus Alkohol krystallisirten Talgsäure besitzt. Allein sie ist noch nicht vollkommen rein. Sie wird nun, zur gänzlichen Entfernung des flüssigen und gefärbten Antheils, mit etwas Alkohol versetzt und wieder der Kälte ausgesetzt, worauf sie in schönen, blendend weifsen Nadeln krystallisirt, welche wiederholt geprefst werden. Die Menge des zugesetzten Alkohols darf nur gering seyn, weil er weniger die Auflösung der reinen Oelsäure, als die leichte und schnelle Aufsaugung des flüssigen Bestandtheils vom Papier zum Zwecke

hat. Dieses Verfahren setzt man so lange fort, bis die Säure in einem Strom von Kohlensäure getrocknet einen Schmelzpunkt von + 14° zeigt, welcher jener der reinen Oelsäure ist.

Diese Darstellung der Oelsäure kann aber nur dann angewendet werden, wenn die rohe Oelsäure nicht vorher durch langes Aufbewahren oder einen schon im Organismus stattgehabten Oxydationsprocefs mit den erwähnten, bei — 6° nicht fest werdenden Substanzen in zu grofser Menge verunreinigt ist, da diese das Erstarren der Oelsäure verhindern. So habe ich gefunden, dafs die Oelsäure der Butter, welche ich mir bereitet habe, selbst bei — 14° nicht zum Erstarren zu bringen war, während auf die zuerst angegebene Weise mit Barytsalz sich leicht reine Oelsäure daraus darstellen liefs.

Die nach einer der beiden Methoden dargestellte Oelsäure ist über 14° eine ganz wasserhelle, farblose Flüssigkeit von öliger Consistenz, die keinen Geruch und keinen Geschmack besitzt und blaues Lackmuspapier nicht röthet, selbst wenn sie zuvor in Weingeist gelöst wurde. Bei etwa 4° über 0 wird sie starr und bildet dann eine ganz weifse, krystallinische Masse, welche im Moment der Festwerdung sich bedeutend zusammenzieht, wodurch der noch flüssige Antheil über die Oberfläche herausgepreſst wird. Sie ist dann sehr hart. Sie kann nicht unverändert destillirt werden und zieht im festen Zustande keinen Sauerstoff an. Die flüssige Oelsäure oxydirt sich aber leicht und schnell.

Die Analysen dieser Substanz gaben folgende Resultate :

I. 0,2415 Grm. gaben 0,6775 Grm. Kohlensäure und 0,2635 Grm. Wasser.

II. 0,2398 Grm. gaben 0,6715 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.

III. 0,2712 Grm. gaben 0,757 Grm. Kohlensäure und 0,297 Grm. Wasser.

IV. 0,2513 Grm. gaben 0,7032 Grm. Kohlensäure und 0,276 Grm. Wasser.

Diefs ergiebt folgende Formel und Zusammensetzung:

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	36	2700	76,59	76,51	76,37	76,12	76,34
Wasserstoff	34	425	12,06	12,12	12,09	12,16	12,20
Sauerstoff	4	400	11,35	11,37	11,54	11,72	11,46
Oelsäurehydrat		3525	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

I, II und III waren aus Olivenöl, IV aus Gänsefett dargestellt.

Alle Erfahrungen, welche uns bisher zu Gebote stehen, beweisen, dafs die fetten Säuren, die nicht flüchtig sind, unter die schwächeren gezählt werden müssen, daher die Darstellung reiner neutraler Salze derselben mit Schwierigkeiten verbunden ist. Die Eigenschaft der Verbindungen der Talg- und Margarinsäure, mit den stärksten Basen, wie Kali oder Natron, bei Zusatz von viel Wasser ein saures Salz abzuscheiden, beweist z. B., wie man mit der gröfsten Sorgfalt zu Werke gehen mufs, um das Atomgewicht der fetten Säuren genau zu bestimmen. Diese Schwierigkeiten erhöhen sich bei der Oelsäure noch in bedeutendem Grade, weil diese unter die schwächsten Säuren gehört, indem sie, wie bemerkt, Lackmus gar nicht röthet, selbst wenn sie zuvor in Weingeist gelöst wurde.

Die Verbindung der Oelsäure mit Silberoxyd rein darzustellen, ist unmöglich, da dieselbe bald eine Veränderung erleidet, welche sich in einer Reduction des Silberoxyds und Schwärzung der Substanz kundgiebt. Die leichte Oxydirbarkeit der Oelsäure erklärt die Thatsache ganz einfach, welche im Uebrigen schon bei der Untersuchung von Varrentrapp und Bromeis das Hindernifs war, das Atomgewicht ihrer Oelsäuren aus der Silberverbindung herzuleiten. Eben so wenig konnte ich hoffen, durch Darstellung und Analyse der Aethyloxydverbindung zur

Kenntnifs des Atomgewichts der Oelsäure zu gelangen. Ich habe meine Versuche daher auf das Blei- und Barytsalz der Säure beschränkt, deren Zusammensetzung ich anführen will.

Es kommt bei Darstellung der ölsauren Salze vorzüglich darauf an, die Bildung der sauren und basischen Salze, welche sehr leicht vor sich geht, zu verhindern. Ich bediente mich zur Bereitung des ölsauren Bleioxyds folgender Methode. Reine Oelsäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und sodann unter anfänglich gelinder Erwärmung trocknes kohlensaures Natron im Ueberschufs zugesetzt. In dem Kolben, welcher die Flüssigkeit enthält, befindet sich darüber eine Schichte von Alkoholdampf, welche die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft hintanhält. Es wird nun zum Kochen erhitzt und damit durch längere Zeit fortgefahren, bis die Flüssigkeit eine deutlich alkalische Reaction angenommen hat. Dabei entweicht die Kohlensäure nur langsam und allmählig, bis der bezeichnete Punkt eintritt. Durch rasches Filtriren wird nun die Lösung des neutralen Natronsalzes vom kohlensauren Natron getrennt und sogleich mit nicht zu viel Wasser verdünnt, worauf man das Ganze wohl verdeckt abkühlen läfst. Das letztere ist darum wichtig, weil man sonst einen Niederschlag erhält, welcher zusammenbackt und schwer auszuwaschen ist. Die erkaltete Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, läfst das ölsaure Salz als einen weifsen flockigen Niederschlag fallen, welcher schnell abfiltrirt und an einem kühlen Orte ausgewaschen wird.

Das nun im leeren Raume getrocknete ölsaure Bleioxyd stellt ein leichtes, lockeres weifses Pulver dar, welches schon etwa bei 80° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, die nach dem Erkalten spröde wird und durchscheinend bleibt. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden analytischen Resultaten:

I. 0,4815 Grm. hinterliefsen 0,1085 Grm. Blei und 0,0225 Grm. Bleioxyd = 0,1394 Bleioxyd.

II. 0,504 Grm. hinterliefsen 0,0955 Grm. Blei und 0,043 Grm. Bleioxyd = 0,1459 Bleioxyd.

I. 0,3171 Grm. gaben 0,6515 Grm. Kohlensäure und 0,2475 Grm. Wasser.

II. 0,321 Grm. gaben 0,656 Grm. Kohlensäure und 0,2515 Grm. Wasser.

Diefs giebt in Aequivalenten und auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	36	2700,0	56,16	56,03	55,73
Wasserstoff	33	412,5	8,58	8,67	8,70
Sauerstoff	3	300,0	6,25	6,35	6,62
Bleioxyd	1	1394,5	29,01	28,95	28,95
Oelsaures Bleioxyd		4807,0	100,00	100,00	100,00.

Das angeführte Salz war aus der Oelsäure des Olivenöls dargestellt.

Die Bereitung und Eigenschaften des ölsauren Baryts habe ich bereits beschrieben und es ist sonach nur noch seine Zusammensetzung zu erörtern. Diese erhellt aus folgenden, mit dem im Vacuo getrockneten Salze erhaltenen Resultaten :

I. 0,2642 Grm. hinterliefsen 0,0755 Grm. kohlensauren Baryt = 0,05864 Baryt.

II. 0,622 Grm. hinterliefsen 0,1735 Grm. kohlensauren Baryt = 0,1347 Baryt.

I. 0,2529 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,572 Grm. Kohlensäure und 0,2155 Grm. Wasser.

II. 0,343 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7715 Grm. Kohlensäure und 0,2905 Grm. Wasser.

Daraus entwickelt sich folgende Formel und procentische Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	36	2700,00	61,79	61,68	61,34
Wasserstoff	33	412.50	9,44	9,46	9,41
Sauerstoff	3	300,00	6,87	6,67	7,59
Baryt	1	956,88	21,90	22,19	21,66
Oelsaurer Baryt		4369,38	100,00	100,00	100,00.

I war aus Butter und II aus Mandelöl dargestellt.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich die unzweifelhafte Zusammensetzung des reinen Oelsäurehydrats nach der Formel: $C_{36}\ H_{33}\ O_3 + aq.$, welche überdiefs noch in der Bildung der Elaidinsäure eine weitere Bestätigung erhalten soll.

Ich habe bereits oben erwähnt, dafs die Verunreinigungen der reinen Oelsäure bei Behandlung des rohen ölsauren Baryts mit Alkohol, in letzterem an Baryt gebunden, gelöst bleiben. Durch Verdampfen desselben erhält man in allen Fällen eine braune schmierige Masse, welche einen sehr unangenehmen Geruch besitzt. Eine stärkere Mineralsäure scheidet daraus eine rothbraune, zähe, ölartige, rancidriechende und schmeckende Flüssigkeit von stark saurer Reaction aus. Diese ist es, welche die Oelsäure verunreinigt, ihr die braune Farbe, den Geruch und Geschmack ertheilt, auch jene von Varrentrapp mitgetheilte Eigenschaft der rohen Oelsäure in hohem Grade besitzt, sich mit Mineralsäuren stark dunkel zu färben. Die Barytverbindung enthält verhältnifsmäfsig sehr wenig Basis und dadurch wird auch erklärt, wie die Atomgewichtsbestimmung der Oelsäure durch Varrentrapp und Bromeis immer zu hoch ausfallen mufste.

0,8105 Grm. dieser Barytverbindung aus Oelsäure des Mandelöls bereitet, hinterliefsen 0,149 Grm. kohlensauren Baryt = 0,1157 Baryt, was 14,28 pC. der Verbindung entspricht.

0,693 Grm. der Barytverbindung aus Butter dargestellt, gaben 0,1395 Grm. kohlensauren Baryt = 1,1083 Baryt, woraus sich ein Gehalt von 15,63 pC. Baryt ergiebt.

Diese Bestimmungen zeigen bei dem Umstande, dafs den Verbindungen auch gewisse Mengen von ölsaurem Baryt beigemischt seyn mufsten, hinreichend genaue Uebereinstimmung, wobei ich noch bemerken mufs, dafs der in kaltem Alkohol lösliche Theil des rohen ölsauren Baryts bei Gelegenheit einer ausführlicheren Untersuchung der Oxydationsproducte der Oelsäure jedenfalls den besten Ausgangspunkt bilden wird.

Einwirkung des Sauerstoffs auf Oelsäure.

Indem nun die Zusammensetzung der Oelsäure festgestellt ist, bleibt mir noch einiges über die Veränderungen zu sagen übrig, welche sie theils aufser dem Organismus durch Einflufs des Sauerstoffs erleidet, so weit meine Versuche mich darüber belehrten.

Wie bereits erwähnt, habe ich zweimal rohe Oelsäure aus Gänsefett dargestellt und eine verschiedene Zusammensetzung der beiden erhaltenen Säuren gefunden. Die eine Darstellung ergab mir eine Säure, welche von jener Varrentrapp's nur wenig differirte, eben so wenig von reiner Oelsäure. Dennoch war sie gelblich gefärbt.

I. 0,201 Grm. gaben mir 0,564 Grm. Kohlensäure und 0,2125 Grm. Wasser.

II. Varrentrapp erhielt aus 0,3065 Grm. seiner Oelsäure 0,8555 Grm. Kohlensäure und 0,324 Grm. Wasser.

Diefs führt zu folgender procentischer Zusammensetzung, wobei unter III die der reinen Oelsäure angeführt ist.

	Varrentrapp.		Reine Oelsäure.
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	76,52	76,12	76,59
Wasserstoff	11,74	11,74	12,06
Sauerstoff	11,74	12,14	11,35
	100,00.	100,00	100,00

Die zweite ganz auf dieselbe Weise dargestellte Säure enthält weit weniger Kohlenstoff und war also schon in einem weit oxydirteren Zustande. Bromeis hat bereits die Bemerkung gemacht, dafs Oelsäure bei gewöhnlicher Temperatur etwa ihr 20faches Volum Sauerstoff ziemlich rasch aufnehme, ohne dafs sich eine Spur Kohlensäure oder bemerkbare Mengen Wasser bilden. Ich habe diese Beobachtung bei der Oelsäure aus Gänsefett und Olivenöl auch gemacht, und die durch die zweite Bereitung der Oelsäure aus Gänsefett erhaltene Säure gab mir Gelegenheit, dieses Verhalten durch analytische Resultate zu erläutern.

I. 0,2295 Grm. dieser Substanz gaben 0,6275 Grm. Kohlensäure und 0,2385 Grm. Wasser.

II. 0,2039 Grm. gaben 0,557 Grm. Kohlensäure und 0,2125 Grm. Wasser.

Diefs führt zu folgender empirischer Formel :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	36	2700,0	74,74	74,56	74,50
Wasserstoff	33	412,5	11,41	11,54	11,57
Sauerstoff	5	500,0	13,85	13,90	13,93
		3612,5	100,00	100,00	100,00

Bei Betrachtung dieser Formel ergiebt sich, dafs der Sauerstoff sich mit 1 Aeq. Wasserstoff der Oelsäure zu Wasser verbunden und zu dem übrig bleibenden Körper noch 1 Atom Sauerstoff getreten ist. Dadurch wird das Verhalten der Oelsäure zu Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur erklärt. Die entstehende Menge Wasser ist zu gering, als dafs sie bemerkt oder gar nachgewiesen werden könnte. Es braucht wohl nicht erst ausdrücklich angeführt zu werden, dafs die hier gegebene Formel nur der empirische Ausdruck der gefundenen Resultate ist und weiter keine Gültigkeit hat. Auch hat diese Säure, gleich

den andern von mir untersuchten, bei der beschriebenen Behandlung in der Kälte oder des Barytsalzes mit Alkohol, reine Oelsäure gegeben. Ich habe mit dieser rohen Oelsäure auch die Aethyloxydverbindung dargestellt, welche die oben angeführte empirische Formel abermals bestätigte.

I. 0,2445 Grm. gaben 0,6815 Grm. Kohlensäure und 0,26 Grm. Wasser.

II. 0,237 Grm. gaben 0,6605 Grm. Kohlensäure und 0,253 Grm. Wasser.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	40	3000,0	75,72	76,01	76,00
Wasserstoff	37	462,5	11,67	11,81	11,85
Sauerstoff	5	500,0	12,61	12,18	12,15
		3962,5	100,00	100,00	100,00.

Endlich mufs ich noch als Beispiel der Neigung der Oelsäure, saure Salze zu bilden, eines Silbersalzes erwähnen, welches ich dadurch erhielt, dafs eine weingeistige Lösung der fraglichen Säure mit sehr wenig Ammoniak versetzt und mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs gefällt wurde. Das Salz fiel in losen Flocken nieder, war leicht auszuwaschen und bildete eine weiche, gelblichweifse, schmierige Masse, welche im Vacuo getrocknet werden konnte, ohne sich zu verändern oder zu schwärzen. Seine Untersuchung ergab folgende Resultate :

0,629 Grm. hinterliefsen 0,069 Grm. Silber = 0,0741 Silberoxyd.

0,2565 Grm. gaben 0,6285 Grm. Kohlensäure und 0,241 Grm. Wasser.

Diefs führt zu folgender Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden
Kohlenstoff	108	8100,0	66,52	66,82
Wasserstoff	98	1225,0	10,06	10,43
Sauerstoff	14	1400,0	11,49	10,97
Silberoxyd	1	1451,6	11,93	11,78
		12176,6	100,00	100,00.

Wollten wir die Formel der Säure als eine theoretisch richtige gelten lassen, so wäre dieses Salz ein dreifach saures. Immerhin mag es aber als ein wichtiger Beleg dienen, wie die Oelsäure im reinen oder unreinen Zustande in die verschiedensten Sättigungszustände eingehen und dadurch die Feststellung ihres wahren Atomgewichts erschweren kann; so wie andrerseits diese angeführten Thatsachen beweisen, wie leicht die Oelsäure mit allen ihren Verunreinigungen in constanten Proportionen Verbindungen einzugehen vermöge.

Wenn nun aus dem vorangehenden erhellt, dafs die Oelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, anfangs wenigstens, keinen Kohlenstoff, sondern nur Wasserstoff an Sauerstoff abgiebt, so tritt doch ein anderes Verhältnifs ein, wenn Oelsäure bei erhöhter Temperatur der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wird. Ich habe reine Oelsäure durch etwa 5 Stunden bei einer Temperatur von 100° unter Zutritt der atmosphärischen Luft erhalten und dann ihre Eigenschaften und Zusammensetzung untersucht. Diese Versuche ergaben, dafs die Oelsäure nach kurzer Zeit einen rauciden Geruch annimmt, zugleich ihr Schmelzpunkt immer mehr herabsinkt und zuletzt eine gelbliche Färbung der Substanz eintritt. Sie erstarrt bei niederer Temperatur dann nicht mehr vollständig.

I. 0,3215 Grm. der so veränderten Oelsäure, gaben 0,863 Grm. Kohlensäure und 0,3505 Grm. Wasser.

II. 0,254 Grm. gaben 0,6824 Grm. Kohlensäure und 0,275 Grm. Wasser.

Versucht man aus diesem Ergebnifs der Analysen eine empirische Formel und die procentische Zusammensetzung zu berechnen, so gelangt man zu folgenden Resultaten :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	34	2550,0	73,64	73,20	73,27
Wasserstoff	33	412,5	11,91	12,11	12,02
Sauerstoff	5	500,0	14,45	14,69	14,71
		3462,5	100,00	100,00	100,00.

Die Vergleichung dieser empirischen Formel mit jener der reinen Oelsäure beweist, dafs der Kohlenstoff der letzteren an dem Oxydationsprocesse ebenfalls Theil genommen habe, indem er sich bedeutend verminderte, während vom Wasserstoff nur 1 Aequivalent weggenommen wurde.

Ich wende mich nun zur Beschreibung jener Versuche, welche ich angestellt habe, um den bis jetzt noch unerörterten Zusammenhang der Oelsäure mit Elaidinsäure aufzuklären und zu erläutern.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oelsäure.

Elaidinsäure.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oelsäure und Oleïn war schon der Gegenstand mannigfacher Versuche gewesen. Die Bildung der Elaidinsäure, welche dabei auftritt, und deren Zusammensetzung Meyer *) studirte, blieb trotz der Untersuchung des Letzteren nicht vollkommen erklärt, indem man die Entstehung eines rothen öligen Körpers als Nebenproduct der Einwirkung der salpetrigen Säure für eine Hauptbedingung

*) Diese Annalen Bd. XXXV S. 174.

der Bildung der Elaidinsäure ansah, und ohne genauere Kenntnifs der Zusammensetzung dieses rothen Körpers den Procefs der Entstehung der Elaidinsäure aus Oelsäure nicht zu erklären vermochte. Da ich bereits gezeigt habe, dafs die Oelsäure eine von der bis jetzt angenommenen verschiedene Zusammensetzung und Formel besitzt, so sind alle bisher über diesen Gegenstand aufgestellten Vermuthungen haltlos geworden und werden durch folgenden einfachen Versuch widerlegt.

Behandelt man reine Oelsäure auf die Weise, wie es Meyer beschrieben, mit salpetriger Säure, so erstarrt dieselbe bald zu einer ganz weifsen krystallinischen Masse, ohne dafs sich die geringste Spur des oben berührten rothen Körpers bildet. Trifft man gerade die rechte Menge der anzuwendenden salpetrigen Säure, so ist der Schmelzpunkt der erstarrten Elaidinsäure wenig unter jenem der reinen Elaidinsäure gelegen. Die Oelsäure verwandelt sich fast ganz vollständig in Elaidinsäure. Bevor ich die Versuche mittheile, welche die Erforschung der Umstände bezweckten, unter welchen sich die Elaidinsäure aus Oelsäure bildet, ist es indessen nothwendig, die Zusammensetzung der ersteren festzustellen. Diese ist von Meyer mit denselben Resultaten analysirt worden als von mir, doch erlaubte ihm das zur Zeit seiner Untersuchung allgemein gültige Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht, zu jener Formel zu gelangen, welche sich aus dem jetzt angenommenen Kohlenstoffatom ergiebt. Indem ich daher hier die Resultate meiner Analysen anführe, kann ich mir nicht versagen, Meyer's Analysen daneben zu stellen, indem sie sich wechselseitig bestätigen und über die Zusammensetzung der Elaidinsäure keinen Zweifel mehr übrig lassen. Ich habe Elaidinsäurehydrat nach Meyer's Vorschrift dargestellt und der Analyse unterworfen.

Die hier unter I, II und III mitgetheilten Analysen sind von mir, IV, V und VI von Meyer angestellt.

I. 0,2445 Grm. gaben 0,6865 Grm. Kohlensäure und 0,2655 Grm. Wasser.

II. 0,2445 Grm. gaben 0,686 Grm. Kohlensäure und 0,268 Grm. Wasser.

III. 0,2483 Grm. gaben 0,6955 Grm. Kohlensäure und 0,275 Grm. Wasser.

IV. 0,2812 Grm. gaben 0,789 Grm. Kohlensäure und 0,3085 Grm. Wasser.

V. 0,346 Grm. gaben 0,9715 Grm. Kohlensäure und 0,3815 Grm. Wasser.

VI. 0,3175 Grm. gaben 0,89 Grm. Kohlensäure und 0,3525 Grm. Wasser.

Diefs führt zu der folgenden Formel und procentischen Zusammensetzung :

	Aeq.	berechnet	in 100 Theilen gefunden			Meyer		
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenst.	36	2700	76,59	76,57	76,52	76,39	76,52	76,57	76,45
Wasserst.	34	425	12,06	12,06	12,17	12,30	12,18	12,24	12,33
Sauerst.	4	400	11,35	11,37	11,31	11,31	11,30	11,19	11,22
Elaidins.-Hydr.		3525	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Elaidinsaures Silberoxyd gab folgende Resultate :

I. 0,208 Grm. hinterliefsen 0,0575 Grm. Silber = 0,06176 Silberoxyd.

II. 0,699 Grm. hinterliefsen 0,1945 Grm. Silber = 0,2089 Silberoxyd.

I. 0,255 Grm. gaben 0,5175 Grm. Kohlensäure und 0,1955 Grm. Wasser.

II. 0,308 Grm. gaben 0,625 Grm. Kohlensäure und 0,24 Grm. Wasser.

Daraus entwickelt sich folgende Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden I.	Meyer II.
Kohlenstoff	36	2700,0	55,51	55,34	55,34
Wasserstoff	33	412,5	8,49	8,51	8,65
Sauerstoff	3	300,0	6,16	6,46	6,13
Silberoxyd	1	1451,6	29,84	29,69	29,88
Elaidinsaures Silberoxyd		4864,1	100,00	100,00	100,00.

Zuletzt mag noch Meyer's Analyse des elaidinsauren Aethyloxyds hier Platz finden.

0,2625 Grm. gaben 0,746 Grm. Kohlensäure und 0,2865 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist daher :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden
Kohlenstoff	40	3000	77,42	77,50
Wasserstoff	38	475	12,25	12,12
Sauerstoff	4	400	10,33	10,38
Elaidinsaures Aethyloxyd		3875	100,00	100,00.

Bei Betrachtung der eben gegebenen Zusammensetzung und Formel der Elaidinsäure und ihrer Salze zeigt sich, dafs diese mit jener der Oelsäure vollkommen übereinstimmen. Die beiden Säuren sind einander gewissermafsen chemisch gleich zu setzen, obschon ihre physikalischen Eigenschaften in vielen Punkten von einander abweichen. Im erstarrten Zustande sind sie einander vollkommen ähnlich, sie bilden eine zum Verwechseln gleiche Krystallmasse, wobei auch die Elaidinsäure die von der Oelsäure schon bemerkte Eigenschaft besitzt, sich beim Erstarren auszudehnen. Während die Oelsäure aber in der Kälte aus Weingeist in langen Nadeln krystallisirt, scheidet sich Elaidinsäure aus demselben in grofsen Blättern ab. Oelsäure röthet blaues Lackmuspapier nicht, wogegen Elaidinsäure stark sauer

reagirt. Die Verschiedenheit ihres Schmelzpunktes giebt ein weiteres Unterscheidungszeichen der Säuren. Auch gelingt die Darstellung neutraler elaidinsaurer Salze ganz leicht. Ich habe den von Meyer beobachteten und mitgetheilten Eigenschaften nur eine hinzuzufügen, welche die chemische Aehnlichkeit der Oelsäure und Elaidinsäure im hohen Grade bestätigt. Die Elaidinsäure wird nämlich bei Zutritt der atmosphärischen Luft oder von Sauerstoff im flüssigen Zustande ebenfalls oxydirt, wenn diese Sauerstoffabsorption auch lange nicht so rasch vor sich geht, wie bei Oelsäure. Es ist defshalb rathsam, bei Operationen, wo die Elaidinsäure über 45° erwärmt werden mufs, dieselbe vor dem Zutritt des Sauerstoffs der Luft durch geeignete Mittel zu schützen. Einige nähere Beobachtungen sollen noch später angeführt werden.

Der Uebergang der Oelsäure in Elaidinsäure ohne Veränderung der Zusammensetzung und des Atomgewichts der ersteren, ist eine Thatsache, die zu vereinzelt steht, als dafs sie in dem jetzigen Augenblick vollkommen erklärt werden könnte. Jene Chemiker, welche sich mit der Bildung des Elaidins und der Elaidinsäure beschäftigten, haben bereits die Bemerkung gemacht, dafs die geringe Menge von salpetriger Säure, welche hinreicht, um gröfsere Quantitäten Oelsäure in Elaidinsäure überzuführen, die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oelsäure sehr verringert. Meine Versuche über die Zusammensetzung der beiden Säuren beweisen, dafs keine chemische Zersetzung die Oelsäure in Elaidinsäure überführt.

Welche ist also die Wirkung der salpetrigen Säure, ist es eine sogenannte Contactwirkung, oder wird die Oelsäure durch einen in der Masse in kleinerem Mafsstabe eingeleiteten chemischen Procefs bestimmt, jene merkwürdige Umwandlung in Elaidinsäure zu erleiden? In dem folgenden sollen Boudet's und meine Versuche über diesen Gegenstand zusammengestellt wer-

den, wodurch die Lösung dieser Frage näher gebracht wird. Boudet, welchem wir überhaupt viele werthvolle Mittheilungen über die, die Bildung der Elaidinsäure begleitenden, Umstände verdanken, hat zuerst gefunden, dafs ein Gemenge von 2 Volum Stickoxydgas und 1 Volum Sauerstoff in ziemlich grofser Menge vom Olivenöl absorbirt werden, ohne irgend einen gasförmigen Körper zu hinterlassen. Ich fand diese Beobachtung auch für Oelsäure ganz richtig. Allmälig werden das Oel oder die Oelsäure trüber und erstarren endlich zu Elaidin oder Elaidinsäure. Dadurch ist erwiesen, dafs die salpetrige Salpetersäure bei dem Umbildungsprocefs der Oelsäure den Kohlenstoff derselben nicht zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure oxydirt, da sich weder diese beiden Gase, noch Stickgas, über der Oelsäure zeigen.

Boudet beobachtete zwar eine geringe Entwickelung von Stickgas bei nachmaligem Erwärmen der erstarrten Masse, aber dieses erscheint nur in einer Menge, welche höchstens dem Volum des angewandten Oels gleichkommt, und da bei meinen Versuchen die Oelsäure ihr 20 bis 30faches Volum Untersalpetersäure absorbirt hatte, die Menge des später abgeschiedenen Stickgases verhältnifsmäfsig sehr gering ist und zudem erst beim Erwärmen auftritt, so kann dasselbe nicht als wesentliches Product der Einwirkung der salpetrigen Säure betrachtet werden.

Wird die in einer Glasröhre unter trockner salpetriger Salpetersäure zum Erstarren gebrachte Oelsäure in einem passenden Apparate mit Wasser erwärmt, so entwickelt sie aufser der angeführten geringen Menge Stickstoff keine weitere gasförmigen Körper, daher die salpetrige Säure auch nicht als unzerlegt absorbirt betrachtet werden kann, indem sie sodann eine gröfsere Quantität Stickoxydgas abgeben müfste, was ich bei vielen mannichfaltig abgeänderten Versuchen durchaus nicht beobachten konnte.

Waren auf diese Weise gasförmige Producte des stattfindenden Processes ausgeschlossen, so mufsten die Versuche auf

die in der erstarrten Masse zurückbleibenden Körper gerichtet werden. Hier tritt nun vorerst ein Körper auf, welcher über die Verwendung des in die Substanz in Form von salpetriger Säure gebrachten Stickstoffs Aufschluſs giebt. Pelouze und Boudet*) haben beobachtet, daſs bei Einwirkung von viel Untersalpetersäure auf Elaidin eine Bildung von Ammoniak Statt finde. Ich habe ihren Versuch dahin abgeändert, daſs ich reine Oelsäure mit salpetriger Säure behandelte, ganz in der Art, wie sie die Bildung von Elaidinsäure erfordert. Mag die Elaidinsäure durch Hindurchstreichen von salpetriger Säure oder Absorption von Untersalpetersäure unter einer Glocke dargestellt seyn, sie giebt an Wasser immer Salpetersäure ab, und diese enthält stets eine kleine Menge Ammoniak gebunden. Durch Auskochen der rohen Elaidinsäure mit Chlorwasserstoffsäure, kann man noch mehr Ammoniak ausziehen, welches sich dann durch Platinchlorid oder Abdampfen und Zusatz von Kalkhydrat leicht nachweisen läſst.

Wenn man rohe Elaidinsäure gleich nach ihrer Bildung in wenig Weingeist löst und sodann mit Kalkhydrat im Ueberschusse zu einem Brei anrührt, so kann man daraus durch Destillation im Chlorcalciumbade eine ammoniakhaltige weingeistige Flüssigkeit erhalten, welche zugleich einen ölartigen, im Wasser unlöslichen, weder mit Säuren noch mit Basen verbindbaren, also indifferenten, Körper enthält, welcher als ein weiteres Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oelsäure zu betrachten ist. Ich habe diesen Körper in zu geringer Menge erhalten, um ihn genauer untersuchen zu können, auch war es hauptsächlich die Feststellung eines chemischen Processes neben der Elaidinsäurebildung, welche mich zu diesen Versuchen veranlaſste. Dieser Körper besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher mit dem

*) Journ. de Pharm. 1838. Août. p. 385.

der rohen Elaidinsäure identisch ist, derselben also den charakteristischen Geruch nach dem sogenannten Unguentum oxygenatum ertheilt.

Es ist gewifs, dafs der Wasserstoff der Oelsäure theilweise zur Bildung von Ammoniak und Wasser verwendet wird, ob aber dieses Ammoniak nicht zuerst als Amid mit dem ölartigen Körper verbunden ist, oder mit demselben gar eine leicht zerlegbare organische Base bildet, sind Fragen, welche noch einer näheren Erörterung bedürfen.

Die eben angeführten Versuche beweisen, dafs die Umwandlung der Oelsäure in Elaidinsäure von einem gleichzeitig stattfindenden chemischen Processe in der Masse begleitet wird. Es bliebe sonach noch zu begründen, dafs es gerade dieser chemische Vorgang sey, welcher die Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Oelsäure bedingt und herbeiführt. Die Beobachtungen aller Chemiker, welche sich bisher mit diesem Gegenstande beschäftigten, beweisen, dafs wenn man die oben bezeichnete Reaction weiter schreiten läfst, eine Umwandlung der Oelsäure nicht Statt findet. Die Masse bleibt flüssig, vermag aber dennoch die Bildung der Elaidinsäure in neuen Portionen von Oelsäure zu bewirken, wie Boudet gezeigt hat. Ich habe den Versuch Boudet's in einer Weise wiederholt, welche eine bündigere Beweisführung erlaubt, indem ich reine Elaidinsäure in jenen Zustand der chemischen Bewegung zu versetzen suchte, welchen die Umwandlung von Oelsäure bedingt. Diefs gelingt ganz gut auf folgende Art. Wird in einem Proberöhrchen etwas Elaidinsäure mit mäfsig verdünnter Salpetersäure, welche von aller salpetrigen Säure frei ist, bis zum Schmelzen erwärmt, so findet keine Reaction Statt. Man wirft nun einige Stückchen Kupferspähne in die Salpetersäure, wodurch eine lebhafte Entwickelung von Stickoxydgas eingeleitet wird, welches durch die Schichte der Elaidinsäure streicht und über derselben durch den Sauerstoff der Luft sofort in salpetrige Säure ver-

wandelt, von der Elaidinsäure absorbirt wird. Zugleich entsteht hinreichende Wärme, um die Elaidinsäure flüssig zu erhalten. Hat man die Elaidinsäure durch etwa eine Viertelstunde der Einwirkung des salpetrigsauren Gases ausgesetzt, so ist dieselbe in einen schweren, zähe flüssigen Körper verwandelt, welcher ungefärbt erscheint und im Wasser untersinkt. Unter Wasser aufbewahrt, entwickeln sich langsam kleine Quantitäten eines farblosen Gases (wahrscheinlich Stickgas) daraus. Ist dieser Körper durch Waschen mit Wasser von aller Salpetersäure befreit und dann mit etwa seiner 20fachen Menge Oelsäure vermischt worden, so geht die Bildung der Elaidinsäure vor sich, die Mischung erstarrt allmählig zu roher Elaidinsäure. Dieser Procefs der Festwerdung ist jedoch zuweilen erst in acht bis zehn Tagen beendigt, er tritt aber unausbleiblich auf und beweist, dafs ein in der Masse der Oelsäure durch salpetrige Säure eingeleiteter chemischer Procefs die Bildung der Elaidinsäure bedingt, selbst wenn man alle freie, sonst unentbehrliche salpetrige Säure davon ausgeschlossen hat. Es wäre aber auf unserm Standpunkte voreilig, die ganze Bedeutung des erwähnten Processes erklären zu wollen, da uns alle Vergleichungspunkte zur Aufhellung des Gegenstandes vorläufig mangeln.

Ich habe bereits oben angegeben, dafs reine Oelsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine ganz weifse krystallinische Masse übergeführt werde, ohne dafs sich ein rother Körper dabei bildet. Der bisher bei der Bildung der Elaidinsäure als wesentliches Nebenproduct betrachtete rothe ölige Körper, entsteht daher nur in Folge der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die der rohen Oelsäure beigemischte braune, ölartige, saure Substanz, deren Eigenschaften ich schon oben berührt habe.

Es erübrigt noch Einiges über die Menge der salpetrigen Säure mitzutheilen, welche nothwendig ist den Procefs einzuleiten. Boudet hat schon gezeigt, dafs diese sehr gering ist.

Ich habe diese Menge ebenfalls sehr klein gefunden, besonders wenn man die Wirkung erst in mehreren Tagen herbeiführen will und dieselbe schon beobachtet, wenn die Oelsäure nur etwa ihr vierfaches Volum Untersalpetersäure absorbirt hatte. Wenige Grane untersalpetersaures Bleioxyd in mäfsig concentrirte Schwefelsäure geworfen, welche sich unter einer Schicht von Oelsäure befindet, reichen hin, selbst wenn diese das 200fache seines Gewichts beträgt, selbe in Elaidinsäure zu verwandeln. Doch dauert, wie bemerkt, die Ueberführung in Elaidinsäure bei sehr geringen Mengen von Untersalpetersäure oft mehrere Tage, ja Wochen, wornach sie aber dennoch eintritt.

Ich habe vergebens gesucht, durch einen anderen chemischen Procefs als mit salpetriger Säure, den ich in der Masse der Oelsäure durch faulenden Kleber, Chromsäure etc. einleitete, die Bildung der Elaidinsäure herbeizuführen, doch ist es mir wahrscheinlich, dafs man bei Bereitung der Elaidinsäure die Anwendung von salpetriger Säure wird umgehen können.

Einwirkung des Sauerstoffs auf Elaidinsäure.

Es ist schon angeführt worden, dafs die Elaidinsäure im flüssigen Zustande ebenfalls Sauerstoff aus der Luft anziehe. Meine Beobachtungen über diesen Gegenstand sind folgende. Wenn man Elaidinsäure durch einige Stunden an der Luft einer Temperatur von 100° aussetzt, so erstarrt sie beim Erkalten wohl, aber zwischen den Krystallen findet sich schon eine flüssige Substanz, welche beim Pressen der Säure Oelflecken im Papier hinterläfst. Diese Erfahrung bewog mich, die allmälige Veränderung der Elaidinsäure an der Luft in der Weise zu beobachten, dafs ich dieselbe durch vierzehn Tage einer Temperatur von beiläufig 65° aussetzte, wobei sie langsam mit ihrem Schmelzpunkt herunterging. Die Säure nahm dabei einen ranzigen, sehr unangenehmen Geruch an, welche an den der rohen erwärmten Oelsäure erinnert, und verflüchtigte sich zum Theil,

indem ein über das die Säure enthaltende Gefäfs gestürztes Becherglas sich an den inneren Wänden mit fetten, stark ranzig und aromatisch riechenden Tröpfchen überzog. Nach Verlauf der bezeichneten Frist war die Elaidinsäure in eine schwerflüssige Masse übergegangen, die etwas gelblich gefärbt war und in ihrem Geruch stark an Mohnöl mahnte. Sie konnte durch salpetrige Säure nicht in Elaidinsäure zurückgeführt werden und trocknete, auf eine Glasplatte gestrichen, langsam ein. Um über die chemische Veränderung der Elaidinsäure unter diesen Verhältnissen einigen Aufschlufs zu erhalten, habe ich diese Substanz analysirt.

0,3013 Grm. gaben 0,7647 Grm. Kohlensäure und 0,287 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich folgende empirische Formel :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden
Kohlenstoff	36	2700,0	69,01	69,22
Wasserstoff	33	412,5	10,54	10,58
Sauerstoff	8	800,0	20,45	20,20
		3912,5	100,00	100,00.

Diese Formel, welche nur als ein beiläufiges Bild der Veränderung der Elaidinsäure zu gelten hat, zeigt uns, dafs die Elaidinsäure wenig Wasserstoff abgegeben, aber dafür viel Sauerstoff aufgenommen hat, übrigens, wenn ein Vergleich mit den Veränderungen der Oelsäure unter ähnlichen Umständen gestattet ist, sie als die oben angeführte oxydirte Oelsäure :

$$C_{36}\ H_{33}\ O_5 + 3\ O$$

zu betrachten wäre.

Noch mufs ich am Schlusse dieser Abtheilung einer Behauptung der Herren Boudet und Pélouze Erwähnung thun; dafs nämlich Margarinsäure, in Oelsäure aufgelöst, durch salpetrige Säure ebenfalls in Elaidinsäure übergeführt wird. Diefs ist aber, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe,

nicht der Fall, und der Irrthum der genannten Chemiker erklärt sich leicht durch das Verhalten der Margarinsäure und Elaidinsäure, in Gemengen auch bei niedrigeren Temperaturen zu schmelzen, als die einzelnen Säuren, wie ich dieſs von Margarin- und Talgsäure schon oben angeführt habe. Ein Gemenge von 2 Theilen Elaidinsäure und 1 Theil Margarinsäure schmilzt bei 42° und hat übrigens noch die Eigenschaft, in Formen zu krystallisiren, welche jenen der erstarrten Elaidinsäure äufserst ähnlich sind. Gleiche Theile Elaidin- und Margarinsäure sind schon porcellanartig und durchscheinend.

Durch obigen Umstand sind Pelouze und Boudet veranlafst worden, das Gemenge beider Säuren für Elaidinsäure zu halten, besonders da sie keine Elementaranalyse davon gemacht.

Destillationsproducte der Oelsäure.

Aus dem früher Mitgetheilten erhellt, dafs die Oelsäure der gewöhnlicheren Fette als ein Gemenge von reiner Oelsäure mit den Oxydationsproducten derselben zu betrachten sey. Da nun aus den Versuchen jener Chemiker, welche sich früher mit diesem Gegenstande beschäftigten, hervorzugehen scheint, dafs die Oelsäuren der verschiedenen Fette auch verschiedene Destillationsproducte geben, so habe ich diese in dem bezeichneten Sinne untersucht und, wie zu erwarten war, gefunden, dafs die oben berührten rohen Oelsäuren der Butter, des Gänsefettes, Olivenöls etc. stets dieselben Resultate geben, die sich nur durch ihre Mengenverhältnisse etwas von einander unterscheiden. Doch habe ich den bisher bekannten Destillationsproducten der Oelsäure einige, noch nicht beachtete, beizufügen.

Wenn Oelsäure oder oleïnhaltige Fette der trocknen Destillation unterworfen werden, so verdichten sich nebst den bekannten Producten der Destillation nicht unbeträchtliche Mengen von Caprinsäure und Caprylsäure, welche in den flüssigen Kohlenwasserstoffen des Destillats gelöst bleiben. Um sie von den

übrigen zugleich entstehenden Körpern zu trennen, ist es am Besten, das Uebergegangene mit einer ziemlich verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, unter öfters wiederholtem Schütteln zu digeriren, wodurch die genannten Säuren mit Fettsäure und etwas unzerlegter Oelsäure, sowie Spuren von Essigsäure an Natron gebunden werden. Die verdünnte Salzlösung ist nun rasch abzudampfen, um sie so gut als möglich von den ihr anhängenden flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen zu befreien. Ist die Lösung schon ziemlich concentrirt und hat sich der Geruch nach den Kohlenwasserstoffen gröfstentheils verloren, so wird dieselbe in einer Retorte mit Weinsäure zerlegt, worauf man die flüchtigen fetten Säuren abdestillirt. Diese, an Baryt gebunden, sind dann nach der von Lerch angegebenen Methode zu trennen. Ich habe den Eigenschaften der beiden Säuren keine neuen Beobachtungen hinzuzufügen, und kann mich daher hier auf die Angabe ihrer Zusammensetzung beschränken, woraus die Identität derselben mit der Caprin- und Caprilsäure von Lerch deutlich hervorgeht.

0,275 Grm. caprinsaurer Baryt, auf die angeführte Weise dargestellt, hinterliefsen 0,1123 Grm. kohlensauren Baryt = 0,0872 Baryt.

0,2805 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,5185 Grm. Kohlensäure und 0,2025 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich folgende Formel und procentische Zusammensetzung:

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden
Kohlenstoff	20	1500,00	50,10	50,41
Wasserstoff	19	237,50	7,94	8,01
Sauerstoff	3	300,00	10,01	9,86
Baryt	1	956,88	31,95	31,72
Caprinsaurer Baryt		2994,38	100,00	100,00.

Ich habe mit reiner Caprinsäure auch das Kalksalz derselben dargestellt, welches im Wasser viel schwerer löslich ist als die Barytverbindung, und aus einer heifsen wässerigen Lösung in sehr schönen glänzenden Blättchen herausfällt, während das Barytsalz ganz matt und kleinkrystallinisch ist. Beide sind jedoch sehr voluminös.

0,3385 Grm. caprinsaurer Kalk gaben 0,1205 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,050 Kalk, was 14,79 pC. entspricht. Die Rechnung verlangt 14,89 pC.

Der aus der Mutterlauge herausfallende caprylsaure Baryt ergab auch die schon bekannte Zusammensetzung.

0,2198 Grm. hinterliefsen 0,1033 Grm. kohlensauren Baryt = 0,0802 Baryt, was 36,50 Theilen auf 100 entspricht.

Die Formel : $C_{16}\ H_{15}\ O_3 + BaO$ verlangt 36,18 pC.

Das aus obigem Salze dargestellte caprylsaure Silberoxyd ergab bei seiner Analyse folgende Resultate :

0,4115 Grm. hinterliefsen 0,178 Grm. Silber = 0,19117 Silberoxyd.

0,4563 Grm. gaben 0,643 Grm. Kohlensäure und 0,248 Grm. Wasser.

Daraus entwickelt sich die Formel und procentische Zusammensetzung des caprylsauren Silberoxyds :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden
Kohlenstoff	16	1200,0	38,23	38,43
Wasserstoff	15	187,5	5,98	6,03
Sauerstoff	3	300,0	9,55	9,09
Silberoxyd	1	1451,6	46,24	46,45
Caprylsaur. Silberoxyd		3139,1	100,00	100,00.

Wenn die Barytsalze der beiden Säuren fast vollständig auskrystallisirt sind, so erhält man sehr wenig Mutterlaugen, welche noch das Barytsalz von einer oder zwei Säuren enthalten, die ich aber der sehr geringen Mengen wegen, welche

mir stets nur zu Gebote standen, einer genaueren Untersuchung nicht unterwerfen konnte. Nach dem Geruche und den übrigen äufseren Eigenschaften der ausgeschiedenen Säuren zu urtheilen, wären dieselben ein Gemenge von Valeriansäure und Buttersäure, was durch genauere Versuche zu bestätigen ist. Von capronsaurem Baryt, dessen Gegenwart ich mit Recht vermuthete, konnte ich, trotz seiner ausgezeichneten Krystallform, nie eine Spur entdecken.

Es mögen hier noch einige Bemerkungen über die Mengenverhältnisse der bei der Destillation der Oelsäure entstehenden Producte ihren Platz finden.

Wird reine Oelsäure destillirt, so ist die Menge der entstehenden Fettsäure ziemlich bedeutend, eben so bilden sich Caprin- und Caprylsäure. Diese letzteren verdanken daher ihren Ursprung nicht den in der rohen Oelsäure enthaltenen, früher besprochenen Oxydationsproducten derselben. In dem Grade aber, als sich die Oelsäure an der Luft oder im Organismus verändert, wird auch die Menge der gebildeten Fettsäure geringer, was auch die Veranlassung war, dafs Bromeis aus der Oelsäure der Butter, welche stets mit gröfsern Mengen ihrer Oxydationsproducte verunreinigt ist, keine Fettsäure zu erhalten glaubte. Da aber, wie ich bewiesen habe, die Oelsäure der Butter ebenfalls reine Oelsäure, nur in geringerer Menge enthält, so mufs dieselbe auch bei der Destillation Fettsäure geben, was die Erfahrung bestätigt. Ich habe gröfsere Quantitäten Oelsäure, aus Butter dargestellt, der trocknen Destillation unterworfen und unter den Producten dieser Operation hinreichende Mengen von Fettsäure gefunden, um sie mit allen ihren bekannten Eigenschaften rein darstellen zu können. Fettsaures Silberoxyd, welches ich mit auf diese Weise bereiteter Fettsäure darstellte, bestätigte überdiefs noch die Zusammensetzung dieser Säure, indem:

0,4955 Grm. des Salzes hinterliefsen 0,2545 Grm. Silber

= 0,2733 Silberoxyd, was 55,16 Theilen auf 100 entspricht, während die Formel : C_{16} H_8 O_3 + AgO 55,79 pC. verlangt.

Es wäre zu erwarten gewesen, dafs die Bildung der flüchtigen Säuren der Butter in dem Grade zunehme, als die rohe Oelsäure Sauerstoff absorbirt hatte. Dieſs konnte ich aber nicht beobachten, und bei den mit Oelsäure aus Gänsefett, Butter und Olivenöl in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Versuchen war ich nicht im Stande, einen bemerkbaren Unterschied zwischen den gewonnenen Quantitäten der Caprin- und Caprylsäure zu entdecken. Von diesen Säuren ist die letztere immer in überwiegender Menge vorhanden, sie ist es, die sich vorzugsweise bildet.

Bei der Destillation der Elaidinsäure, welche, wie bekannt, meist unzersetzt übergeht, konnte ich mit aller Aufmerksamkeit die Bildung der beiden Säuren nicht beobachten, was bei der sonst so grofsen chemischen Aehnlichkeit der Oelsäure und Elaidinsäure auffallend ist, zugleich aber einen weiteren Unterschied dieser in vieler Beziehung so verwandten Säuren begründet.

Analyse der Asche der Weinrebe;
von *G. Crasso* in Meifsen.

Als mir die von Levi ausgeführte Analyse zweier Weinrebenaschen zu Gesichte kam, schien es mir nicht ganz uninteressant, die unorganischen Bestandtheile der in der Nähe von Meifsen wachsenden Weinreben kennen zu lernen.

Die zu dieser Untersuchung eingeäscherten ein- und zweijährigen Weinreben, wurden aus einer an einem südlichen Berggehänge gelegenen Weinpflanzung entnommen, deren Boden zum gröfsten Theil aus dem groben Gruse der darunter liegenden

Gebirgsart, des sogenannten Zehrener Porphyrs, besteht. Dammerde ist sehr wenig in dem genannten Boden enthalten, da bei dessen grofser Lockerheit die Verwesung des Düngers äufserst rasch vorüber geht. Als Zeitpunkt zum Einsammeln der Reben wählte ich den Spätherbst, nachdem die Vegetation gänzlich aufgehört, die Blätter abgefallen und die Früchte völlig reif geworden waren. Das Einäschern der mit einer Bürste unter Wasser schnell gereinigten Reben geschah in einer Platinschale über der Weingeistlampe. Anfangs nahm ich dasselbe in einem dunkelroth glühenden Muffelofen vor, worin die Verbrennung allerdings weit rascher vor sich geht, als auf jede andere Weise; allein da ich bemerkte, dafs sich die Oeffnung der Muffel mit einem weifsen Beschlage belegte, und da sich hieraus eine Verflüchtigung einzelner Aschenbestandtheile herausstellte, so wählte ich die zuerst angegebene Methode, jedoch auch hier unter Vermeidung starker Hitze.

Der Aschengehalt wurde durch Verbrennung im kleinen Platintiegel der bei 100° C. getrockneten, von Sand und Erde möglichst gereinigten Weinrebe ermittelt. Bei der Berechnung auf 100 Theile habe ich die Formeln $2\,Fe_2\,O_3$, $3\,PO_5$ für das phosphorsaure Eisenoxyd und $2\,CaO$, PO_5 für den phosphorsauren Kalk zu Grunde gelegt.

Directes Ergebnifs der Analyse in 100 Theilen :

Kali	25,661
Natron . . .	1,675
Kalkerde . .	30,039
Talkerde . .	0,722
Eisenoxyd . .	0,450
Phosphorsäure.	6,598
Schwefelsäure.	2,476
Kieselsäure. .	0,497
Chlor . . .	0,667
Kohlensäure .	24,105
Kohle und Sand	5,225
Mangan. . . .	Spuren
	98,115

Zusammensetzung der Weinrebenasche in 100 Theilen, nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand.

Kali	37,482	Sauerstoffgehalt	= 6,3537
Natron	1,336	»	= 0,3417
Kalk	34,344	»	= 9,6465
Talkerde	1,055	»	= 0,4083
Phosphorsaures Eisenoxyd .	1,564		16,7502
Phosphorsaurer Kalk . .	15,694		
Schwefelsaurer Kalk . .	6,186		
Chlornatrium	1,614		
Kieselsäure	0,725		
	100,000		

	Meifsner-Rebe	Weinsheimer-Rebe	Liebfrauen-Rebe
Aschenprocente :	2,849	2,689	2,835

Vergleicht man die Sauerstoffmenge der an Pflanzensäuren gebundenen Basen der Meifsner Reben mit denjenigen, welche aus Levi's Analysen der Liebfrauen- und Weinsheimer Reben, nach einer von mir vorgenommenen gleichen Berechnung hervorgeht, so findet sich, dafs in der ersteren und letzteren nahezu gleiche Sauerstoffmengen enthalten sind, während die der Liebfrauen-Rebenasche bedeutend abweicht.

	Liebfrauen-Reben		Weinsheimer-Reben	
Kali	17,547	O = 2,9743	25,314	O = 4,2908
Natron	26,762	» = 6,8461	2,139	» = 0,9471
Kalk	28,902	» = 8,1179	25,392	» = 7,1320
Talkerde	9,173	» = 3,5505	7,483	» = 2,8964
Eisenoxyd . . .	0,392	» = 0,1201		
Phosphors. Eisenoxyd	9,130		3,623	
Phosphors. Kalk .	»		30,234	
Schwefels. Kalk .	3,439		4,936	
Chlornatrium . . .	3,048		0,879	
Kieselsäure . . .	1,607			
	100,000	O = 21,6089	100,000	O = 15,2663

Die Zeit der Einsammlung der Reben ist von Levi nicht angegeben worden, möglich, dafs der Grund der Abweichung darin liegt, dafs er die im Safte stehende Pflanze zur Einäscherung wählte. Der ungewöhnlich hohe Natrongehalt der Asche der Liebfrauen-Reben liefse ferner vermuthen, dafs, wenn dieses Natron zum Theil als Chlornatrium in die Pflanze überging, letzteres bei der Einäscherung theilweise zersetzt werden konnte, wodurch natürlich der Sauerstoffgehalt der Basen entsprechend höher gefunden wird.

Da im vergangenen Herbste das Mark der Reben kräftiger und voller ausgebildet war, als in früheren Jahren, so schien es mir nicht unwichtig, zu erfahren, wie sich die Quantität der anorganischen Bestandtheile des reinen Markes zu der, im markfreien Holze befindlichen, verhalten möchte.

Zu diesem Zwecke wurde holzfreies Mark, sowie auch markfreies Holz nach vorherigem Austrocknen bei 100° C. im kleinen Platintiegel vollständig eingeäschert. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen :

Mark.

I. 1,891 Grm. gaben 0,091 = 4,81 pC.
II. 3,348 Grm. gaben 0,161 = 4,80 pC.

Holz.

I. 2,767 Grm. gaben 0,068 = 2,45 pC.
II. 3,891 Grm. gaben 0,097 = 2,49 pC.

Hier zeigt sich das auffallende Resultat, dafs das Mark doppelt so viel anorganische Bestandtheile enthält, als das Holz. Erfahrene Weinbauer sagen : „Wenn viel Mark in den Reben vorhanden ist, so steht im folgenden Jahre eine reichliche Weinerndte zu erwarten.“ — Allerdings trieben auch in diesem Frühjahre die Weinstöcke viele und grofse Trauben.

Schliefslich erlaube ich mir noch, einer, leider nicht vollständigen Analyse der Asche des frischen Traubensaftes zu erwähnen.

Der hierzu verwendete Saft wurde dargestellt, indem man die von den Stielen befreiten Weinbeeren in einem Porzellangefäfse zerdrückte und die Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch abpreſste. Nachdem sich der hierdurch erhaltene Saft nach kurzer Zeit hinreichend abgeklärt hatte, so wurde hierauf die helle Flüssigkeit rasch eingedampft, in einer Platinschale bei möglichst schwachem Glühen eingeäschert und alsdann der Rückstand im kleinen Tiegel nochmals schwach durchgeglüht.

Die zur Analyse verwendete Asche ist aus einem Gemenge von rothem und weifsem Traubensafte erhalten worden. Leider hatte ich nicht genug Asche von jeder einzelnen Sorte bekommen, um jede für sich einer Analyse unterwerfen zu können; ich mufs es um so mehr bedauern, als im Verlaufe der Arbeit, aus dem verschieden gefärbten Ansehen beider Aschen, hervorzugehen schien, dafs die Asche der blauen Trauben mehr Mangan enthalten müsse, als die des Saftes der weifsen Trauben.

Die Erfahrung lehrt, dafs auf einem Boden, welcher aus einem, in Verwitterung begriffenen und stets Mangan haltenden Urgebirge entstanden ist, ein dunklerer Rothwein gebaut wird, als auf einem gleich gut gelegenem Thon- oder Lehmboden.

Analyse der Asche des frischen ungegohrenen Mostes:

	in 100 Theilen
Kali	58,641
Kalk	6,731
Talkerde	7,041
Eisenoxyd	0,494
Manganoxydul	2,458
Schwefelsäure	13,582
Chlor	1,142
Kieselerde	0,137
	90,226.

Die Phosphorsäure, welche den fehlenden Procentgehalt ausmachen wird, wurde nicht direct bestimmt. Natron enthielt die Asche nicht.

Der Saft reifer Trauben gab 0,326 pC. Asche.

Der Saft unreifer Trauben gab 0,371 pC. Asche.

Zunächst beabsichtige ich nun noch, den Saft sehr unreifer, so wie den ganz reifer Trauben einzuäschern. Wahrscheinlich wird mit der Abnahme der organischen, die Quantität der unorganischen Säuren steigen.

Analysen der Aschen von Saccharum officinarum L.; von Dr. *John Stenhouse*.

Im Laufe der letzten Jahre wurden Aschenanalysen von beinahe allen Kulturpflanzen publicirt, da ihre absolute Nothwendigkeit für eine rationelle Begründung des Landbaues nicht mehr in Abrede gestellt werden kann. Die Aschen von Zuckerpflanzen fehlten in dieser Reihe von Analysen, und ich habe defshalb gerne dem Wunsche mehrerer mir befreundeter Besitzer in den englischen Colonien Westindiens entsprochen, diese Lücke auszufüllen.

Die Pflanzen, welche zur Analyse dienten und von denen weiter unten einige Notizen bezüglich ihres Standortes mitgetheilt werden sollen, wurden zuerst sorgfältig gereinigt, in einem Ofen getrocknet, sodann auf einer Platte von Gufseisen verkohlt und zuletzt in einem hessischen Tiegel vollständig verbrannt und zwar bei einer möglichst niederen Temperatur, um das Schmelzen der Aschen zu verhindern, was auch in beinahe allen Fällen vollständig gelang.

Bei der Analyse wurde, einige Abänderungen bezüglich der Bestimmungen der Phosphorsäure abgerechnet, die Methode der Herren Will und Fresenius befolgt. Ich gebe hier einen kurzen Abrifs des eingehaltenen Verfahrens :

I. Ungefähr 1 Grm. Asche wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und in dem Filtrat die Menge des Chlors in gewöhnlicher Weise bestimmt.

II. Eine andere Portion (etwa 1,5 Grm.) mit Salpetersäure behandelt, diente zur Bestimmung der Schwefelsäure.

III. Eine dritte Quantität, ungefähr 5 Grm., wurde in einer silbernen Schale ungefähr eine Stunde lang mit einer sehr concentrirten kaustischen Natronlauge gekocht, um die Kieselerde in den löslichen Zustand überzuführen, da die Aschen durch Säuren allein sich nicht vollständig zersetzen liefsen. Die alkalische Masse wurde nun mit Salpetersäure sauer gemacht, zur Trockne verdampft und dann mit verdünnter Salpetersäure behandelt und filtrirt.

In dem sorgfältig ausgewaschenen unlöslichen Rückstande wurde die Kieselerde, Kohle und Sand wie gewöhnlich bestimmt.

Das Filtrat wurde in einen graduirten Cylinder gebracht und mit so viel Wasser vermischt, um 1000 Volumina zu machen, was die Rechnung sehr erleichtert. Diese Flüssigkeit diente zur Bestimmung der Phosphorsäure, des Kalks und der Magnesia. Da die Phosphorsäure mittelst Blei bestimmt wurde, so war eine genaue Bestimmung der Schwefelsäure in der Flüssigkeit unumgänglich nöthig.

a) 200 Volumina wurden mit Chlorbarium versetzt und die Schwefelsäure aus dem erhaltenen Schwerspath berechnet.

b) 400 Volumina wurden so gut als möglich mit Ammoniak neutralisirt, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag mit heifsem Wasser lange und sorgfältig gewaschen, um alles Chlorblei zu entfernen. Die weitere Ausführung geschah ganz in der von Berzelius angegebenen Weise. Das

zugleich mit dem phosphorsauren Bleioxyd niedergefallene schwefelsaure Blei wurde natürlicher Weise in Rechnung gebracht (s. III. a).

c) Die von dem Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff von dem Blei befreit, mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann zuerst mit oxalsaurem Ammoniak und nach Trennung des gebildeten Niederschlags mit phosphorsaurem Natron gefällt, zur Bestimmung des Kalks und der Magnesia.

In den fünf letzten Fällen wurde die Phosphorsäurebestimmung nach der in der neuesten Zeit von Dr. Fresenius vorgeschlagenen Methode *) mittelst Magnesia ausgeführt.

IV. Eine vierte Aschenquantität (2 — 3 Grm.) wurde zur Bestimmung der Alkalien verwandt. Zu diesem Behufe wurde die Asche mit ihrer vier- bis fünffachen Menge kaustischen Baryts behandelt und Wasser in einer silbernen Schale etwa 1½ Stunden lang erhitzt, die Masse sodann mit Salzsäure behandelt, zur Trockne gebracht und endlich mit destillirtem Wasser

Aschenanalysen von

A. *Das unmittelbare Resultat der Analysen nach Abzug von*

Nro.	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselerde . .	45,78	42,81	45,50	40,85	46,24
Phosphorsäure .	3,75	7,97	8,16	4,53	8,12
Schwefelsäure .	6,64	10,92	4,56	10,80	7,48
Chlor	2,70	1,02	8,85	5,47	2,39
Kalk	9,13	13,17	8,73	8,96	5,75
Magnesia . . .	3,65	9,86	4,41	6,84	15,53
Kali	27,32	11,99	15,00	21,39	11,87
Natron . . .	1,03	2,26	4,79	1,16	2,62
In 100 Theilen .					

*) Diese Annal. Bd. LV S. 109.

ausgelaugt, die erhaltene Lösung wurde mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, um alle Bestandtheile auszufällen, mit Ausnahme der Alkalien und des Chlors, filtrirt, das Filtrat von dem Baryt durch kohlensaures Ammoniak befreit, wieder filtrirt, abgedampft und bis zur Verjagung der Ammoniaksalze erhitzt. Die Chloride der Alkalimetalle blieben hierbei zurück. Das Kali wurde wie gewöhnlich durch Chlorplatin bestimmt.

Die Resultate dieser Analysen sind in den folgenden zwei Tabellen niedergelegt. Die Tabelle A enthält die procentische Zusammensetzung der Aschen nach Abzug von Kohle, Sand und Verlust (Eisen), wie sie aus dem unmittelbaren Resultate der Analysen hervorging.

In diese Tabelle ist jedoch eine dem Chlor entsprechende Menge Sauerstoff eingeführt, die in einigen Fällen (3 9. 8 und 10) sogar 2 — 4 Procente beträgt. Zur Verbesserung dieser Fehler wurde die zweite Tabelle construirt, worin das Chlor als Chlornatrium und Chlorkalium berechnet ist.

Saccharum officinarum L.

Kohle, Sand und Verlust (Eisen) auf 100 Theile berechnet.

6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
49,74	44,68	17,04	25,78	51,93	47,79	54,22
6,53	4,84	7,12	6,06	13,28	2,85	7,96
6,37	7,67	7,70	5,94	3,30	5,25	1,91
2,36	4,34	14,33	9,70	2,40	8,75	2,70
5,07	4,45	2,26	5,74	10,59	11,40	14,27
12,94	11,78	3,80	5,36	5,61	5,51	5,27
13,62	16,81	39,51	37,40	10,04	17,29	11,59
3,37	5,43	8,24	4,02	2,85	1,16	2,08

B. *Das Chlor der in Tabelle A. enthaltenen Analysen als Substanzen wieder auf*

Nro.	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselerde . .	45,97	42,90	46,46	41,37	46,48
Phosphorsäure .	3,76	7,99	8,23	4,59	8,16
Schwefelsäure .	6,66	10,94	4,65	10,93	7,52
Kalk	9,16	13,20	8,91	9,11	5,78
Magnesia . .	3,66	9,88	4,50	6,92	15,61
Kali	25,50	12,01	10,63	15,99	11,93
Natron . . .	—	1,39	—	—	0,57
Chlorkalium .	3,27	—	7,41	8,96	—
Chlornatrium .	2,02	1,69	9,21	2,13	3,95
in 100 Theilen					

Nr. 1. 2. 3 und 4 waren sehr schöne ausgewachsene Pflanzen von Trinidad. Zur Analyse wurden die ganzen Pflanzen, Blätter und Stengel ohne Wurzeln, verwandt. Sie wurden mir von den Herren Eccless und Comp. in Glasgow mitgetheilt.

Nr. 5. 6 und 7 ebenfalls schöne, gesunde Pflanzen, wurden mir durch Hrn. James Laing übermacht. Auch hier wurden Blätter und Stengel zusammen verbrannt.

Nr. 8 bestand blofs aus Stengeln; ich verdanke sie der Güte des Hrn. William Gourlie, der sie von dem Montrose Estate, Demerara erhielt.

Nr. 9. Stengel mit sehr wenig Blättern, gab mir Mr. Mungo-Campbell. Es stammt von der Insel Granada.

Nr. 10, von dem Hampden Estate, Trelawny, Jamaica, bestand aus sogenannten durchsichtigen Röhren (transparent canes) in voller Blüthe, wuchs ungefähr sechs englische Meilen von der Küste und war mit Kuhdünger gedüngt.

Nr. 11, gleichfalls transparent canes, kam vom Ironshore estate, St. James, Jamaica. Die Pflanze wuchs etwa 200 Yards (600 Fufs) von der Seeküste; sie war von einem alten Wur-

Chlorid der Alkalimetalle berechnet (und die übrigen 100 Theile gebracht).

6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
50,00	45,13	17,64	26,38	52,20	48,73	54,59
6,56	4,88	7,37	6,20	13,04	2,90	8,01
6,40	7,74	7,97	6,08	3,31	5,35	1,93
5,09	4,49	2,34	5,87	10,64	11,62	14,36
13,01	11,90	3,93	5,48	5,63	5,61	5,30
13,69	16,97	32,93	31,21	10,09	7,46	11,14
1,33	1,64	—	—	0,80	—	—
—	—	10,70	11,14	—	16,06	0,84
3,92	7,25	17,12	7,64	4,29	2,27	3,83

zelstock aufgesprungen (old rattoons) und gleichfalls mit Kuhdünger gedüngt.

Nr. 12 vom Content estate, St. James, Jamaica, waren junge Pflanzen, ungefähr 3½ englische Meilen von der See gewachsen und mit Kuhdünger, Guano und Mergel gedüngt.

Nr. 10, 11 und 12 verdanke ich Hrn. W. Stirling von Glasgow.

Aus den Resultaten dieser Analysen geht zur Evidenz hervor, dafs ein erfolgreicher Betrieb von Zuckerpflanzungen beträchtliche Mengen von Kieselsäure, Kali und Phosphorsäure erfordert. In der That bedürfen keine von unsern Kulturpflanzen, die Getreidearten ausgenommen, solche beträchtliche Mengen von diesen Substanzen und es kann gar nicht auffallen, dafs bei dem bisher befolgten System die meisten Bodenarten sehr bald erschöpft wurden. Diese Erschöpfung des Bodens ist jedoch nach meiner Ansicht keineswegs unvermeidlich, und bei zweckmäfsigem Verfahren möchten leicht beständig aufeinander folgende Erndten gewonnen werden, ohne dem Boden irgend nachtheilig zu werden. Die anorganischen Bestandtheile, welche einem Bo-

den durch Getreide entzogen werden, können ihm nur indirect wieder ersetzt werden; anders verhält es sich mit dem Zucker. Dieser ist eine rein organische Substanz, dessen Elemente alle aus der Atmosphäre genommen werden können. Es kann defshalb keinem Zweifel unterliegen, dafs man auf einem und demselben Lande eine, ich möchte sagen unbegränzte Reihe von Zuckerpflanzenerndten erzielen kann, wenn man die Aschen der ausgepreſsten Röhren und der Blätter sorgfältig sammelt und dem Boden in einer zweckmäfsigen Form wiedergiebt.

Bei dem gegenwärtigen Verfahren werden die durch Pressen von allem Safte befreiten Zuckerröhren unter den Abdampfkesseln verbrannt, wobei durch die intensive Hitze die Aschen in Folge ihres bedeutenden Gehalts an Pottasche und Kieselerde zu einer unlöslichen Schlacke zusammenschmelzen. Diese Schlacke wird gewöhnlich weggeworfen. Allein auch wenn sie gesammelt und gepulvert auf die Felder gebracht wurde, wäre sie doch in Folge ihrer fast absoluten Unlöslichkeit von sehr geringem Nutzen. Würden dagegen die Röhren bei einer niederen Temperatur verbrannt werden, oder weit besser, würden die verschlackten Aschen fein gepulvert, mit $1\frac{1}{2}$ Theil Pottasche und 1 Theil Soda gemischt, in einem eisernen Tiegel geschmolzen werden, so würden die Schlacken in lösliche Verbindungen von Alkalien mit Kieselerde übergeführt werden. Die so geschmolzenen Aschen fein gepulvert und mit etwas Knochenmehl oder Guano gemischt, würden sicher ein ausgezeichnetes Dungmittel für Getreide und Zuckerröhren seyn.

Es ist rathsam, die Aschen und das Guano getrennt auf die Felder zu bringen, da der Ueberschufs an Alkalien in den ersten den Verlust eines Theils Ammoniaks aus dem Guano zur Folge haben würde.

Ueberhaupt möchten die Aschen aller Hölzer, und zumal die kalireichen, mit besonderem Vortheile für die Zuckerpflanzungen verwandt werden.

Das Schmelzen der Aschen mit den Alkalien könnte in den meisten Fällen in den Colonien selbst bewerkstelligt werden, da es gerade keine sehr grofse Menge von Brennmaterial erfordert. Da jedoch die Menge Aschen von einer Pflanzung kaum mehr als 4 — 5 Tonnen im Jahre beträgt, so wäre es vielleicht vortheilhafter, sie nach Grosbrittanien zu senden, wo Brennmaterial viel billiger ist und sie sodann, zubereitet, wieder nach den Colonien zu bringen.

Ueber das bei der Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure entstehende Oel;

von *Demselben.*

In einer Abhandlung über die Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure und Benzoësäure *), habe ich die Bildung und einige Eigenschaften eines merkwürdigen Oels beschrieben, das sich unter allen Umständen bildet, wenn immer Zimmtsäure mit Chlor oder chloriger Säure erhitzt wird. Ich werde nun einige nachträgliche Beobachtungen hierüber mittheilen, die ich seither gemacht habe, verweise jedoch bezüglich der Bildung des Oels auf die eben erwähnte Abhandlung.

Das Oel ist schwerer als Wasser und besitzt einen sehr eigenthümlichen aromatischen Geruch, der an den des Bittermandelöls und des Spiraeaöls erinnert. Beim starken Erhitzen fängt es Feuer und brennt mit einer grünen Flamme unter Ausstofsen von salzsauren Dämpfen. Beim Kochen mit kaustischer Kalilauge

*) Diese Annal. Bd. LV S. 1.

zersetzt es sich theilweise unter Bildung von Chlorkalium. Mit Natrium in Berührung, entwickelt das Oel ein Gas, anscheinend Wasserstoff; es wird heifs und entzündet sich zuletzt mit Explosion. Ammoniak scheint weder im flüssigen, noch im gasförmigen Zustande darauf einzuwirken. Schwefelsäure ist kalt ohne Einflufs, beim Erhitzen färbt sie das Oel zuerst roth und verkohlt es später.

Behufs der Analyse wurde eine Quantität des Oels über gebranntem Kalke und geschmolzenem Chlorcalcium einige Tage lang stehen gelassen und dann sehr vorsichtig destillirt; das zuerst Uebergehende war farblos und neutral, allein die spätern Portionen wurden mehr und mehr sauer, und am Ende ging eine Flüssigkeit von tiefgelber Farbe über, welche Dämpfe von Salzsäure ausstiefs. Das zuerst Uebergegangene wurde analysirt. Das Chlor wurde wie gewöhnlich durch Erhitzen mit Aetzkalk bestimmt, wobei man jedoch eine sehr lange Röhre nehmen und das Oel sehr langsam über den Kalk leiten mufs, weil es aufserdem nicht alles Chlor abgiebt. Verbindet man das Ende der Verbrennungsröhre mit einem Apparat zur Verdichtung der Dämpfe, so erhält man ein Oel, das sehr angenehm wie die übrigen Benzoylverbindungen riecht und beim Erkalten krystallisirt. Seine Quantität ist jedoch sehr gering.

I. 0,5533 Grm. des über Aetzkalk destillirten Oels gaben 0,5515 Grm. Chlorsilber.

II. 0,259 Grm. gaben 0,259 Grm. Chlorsilber.

III. 0,3201 Grm. Oel, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,1395 HO und 0,793 CO_2.

IV. 0,2569 Grm. gaben 0,1145 HO und 0,632 CO_2.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.
Chlor	24,58	24,67

Mittel = 24,62.

	I.	II.
Kohlenstoff	67,56	67,09
Wasserstoff	4,84	4,95
Chlor	24,62	24,62
	97,02	96,66.

Da sich das Oel durch die Destillation über geschmolzenes Chlorcalcium immer theilweise zersetzte, so wurde eine andere Quantität wiederholt mit Wasser rectificirt, wodurch es völlig farblos und neutral erhalten, und von etwas harziger Substanz, die sich sehr leicht darin bildet, befreit wurde. Das auf diese Weise gereinigte Oel wurde möglichst gut von Wasser befreit und dann noch vollständiger getrocknet, indem ich es einige Wochen lang über concentrirter Schwefelsäure im luftleeren Raum stehen liefs. Die Schwefelsäure nahm hierbei einen starken Geruch nach Bittermandelöl an.

0,2781 Grm. des auf diese Weise behandelten Oels gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,702 CO_2 und 0,134 HO.

0,2602 Grm. gaben, über glühenden Aetzkalk geleitet, 0,2245 Grm. Chlorsilber.

Entsprechend in 100 Theilen :

Kohlenstoff	68,84
Wasserstoff	5,35
Chlor	24,17
	98,36.

Eine andere Portion Oel von verschiedener Darstellung wurde auf gleiche Weise gereinigt und ebenfalls über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet :

I. 0,4149 Grm. gaben 0,3065 Grm. Chlorsilber = 18,22 pC. Chlor.

II. 0,256 Grm. gaben 0,192 Grm. Chlorsilber = 18,50 pC. Chlor.

Im Mittel = 18,36 pC. Chlor.

III. 0,4193 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,202 HO und 1,0835 CO_2.

IV. 0,357 Grm. gaben 0,1795 HO und 0,9242 CO_2.

Entsprechend in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	70,47	70,62
Wasserstoff	5,35	5,57
Chlor	18,36	18,36
	94,18	94,55.

Concentrirte Salpetersäure greift das Oel heftig an, unter reichlicher Entwickelung von Stickoxyd, während zu gleicher Zeit ein sehr unangenehmer, stechender und die Augen heftig reizender Geruch entsteht. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die durch wiederholte Krystallisationen gereinigt wurde. Die Krystalle reagirten sehr sauer und waren in Alkohol und heifsem Wasser leicht löslich. Getrocknet bei 100° C. und mit Kupferoxyd verbrannt, ergab sich folgende Zusammensetzung:

0,2128 Grm. gaben 0,388 CO_2 und 0,061 HO.

	in 100 Theilen
Kohlenstoff	49,72
Wasserstoff	3,18,

was der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure sehr nahe kommt, deren Formel verlangt :

C_{14}	50,25
H_5	2,99
N	8,47
O_{16}	38,29
	100,00.

Das Silbersalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und Präcipitiren mit salpersaurem Silber dargestellt; es bildete einen voluminösen Niederschlag.

I. 0,2225 Grm. gaben 0,0844 Grm. metallisches Silber = 38,83 pC. Silberoxyd.

II. 0,2985 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,329 CO_2 und 0,041 HO.

	gefunden I.	Nitrobenzoës. Silberoxyd berechnet II.
C	30,06	30,60
H	1,52	1,45
AgO	38,83	39,12.

Aus diesen Zahlenresultaten geht zur Evidenz hervor, dafs diese Säure mit der Nitrobenzoësäure identisch ist, deren Charaktere sie in jeder Hinsicht zeigt.

Aus dem Vorhergehenden schliefse ich, dafs das Oel im Wesentlichen ein zur Benzoylreihe gehörender Kohlenwasserstoff ist, in welchem wechselnde Mengen von Wasserstoff durch Chlor vertreten sind, und dafs die geringe Quantität Sauerstoff, die es enthält, und die zuweilen kaum mehr als 2 pC. beträgt, einer fremden Beimischung zuzuschreiben ist. Das Wahrscheinlichste scheint mir, dafs diese Verunreinigung von etwas Bittermandelöl (und Wasser?) herrührt, welches sich bekanntlich immer bildet, wenn Zimmtsäure dem Einflufs oxydirender Agentien ausgesetzt wird. Diese Ansicht von der Constitution des Oels wird durch die Einwirkung der Salpetersäure sehr unterstützt, die es, wie erwähnt, in Nitrobenzoësäure umwandelt. Da nun Bittermandelöl mit Salpetersäure gleichfalls Nitrobenzoësäure giebt, so ist das erhaltene Resultat ganz so, wie man es von einem zur Benzoylreihe gehörigen Kohlenwasserstoff, mit Bittermandelöl gemengt, erwarten mufs.

Schliefslich möchte ich die Bildung dieses Oels als ein ausgezeichnetes Reagens für Zimmtsäure empfehlen, wozu es sich seiner auffallenden und eigenthümlichen Eigenschaften wegen besonders eignet.

Durch fernere Einwirkung von Chlorgas auf das Oel, sowohl im Sonnenlicht, als im zerstreuten Tageslicht, konnte ich keinen krystallinischen Körper erhalten; die Masse wurde zäher und entwickelte Salzsäure.

Ueber das Harz von Xanthorhoea hastilis;

von *Demselben.*

(Gelesen vor der »chemical society« in London.)

Dieses merkwürdige Harz kommt im Handel unter dem Namen gelbes Gummi (yellow gum) oder Acaroidharz von Botany Bay vor. Es fliefst aus der Rinde von Xanthorhoea hastilis, eines Baums der Familie der *Liliaceae*, der in Neuholland häufig wächst, namentlich in der Nähe von Sidney.

Die erste Erwähnung dieses Harzes geschah in »Gouverneur Philipps Reise nach Neu-Süd-Wales im Jahre 1788.« Mr. Philipps sagt, es werde von den Einwohnern als Arzneimittel gegen Diarrhoë gebraucht.

Im Handel kommt dieses Harz zuweilen in ziemlich grofsen Stücken vor, allein da es sehr spröde, obgleich ziemlich hart, ist, so findet man es meistens als gröbliches Pulver. Seine Farbe ist dunkelgelb, mit einem leichten Stich in's Rothe, ähnlich dem Gummigut. Das Pulver hat eine grünlich gelbe Farbe. Beim Kauen wird es weder gelöst, noch hängt es sich an die Zähne;

es schmeckt schwach adstringirend und aromatisch, wie Storax oder Benzoë. Sein Geruch ist sehr angenehm und balsamisch.

Beim gelinden Erhitzen schmilzt das Harz unter Entwickelung eines angenehmen Geruchs nach Tolubalsam; stärker erhitzt, brennt es mit stark rufsender Flamme. Es enthält Spuren eines ätherischen Oels, dem es wahrscheinlich viel von diesem angenehmen Geruch verdankt. Man erhält dieses Oel bei der Destillation des Harzes mit kohlensaurem Natron und Wasser, allein in so geringer Menge, dafs es mir nicht möglich war, es näher zu untersuchen.

Das Harz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung ist braungelb, wird von Wasser gefällt und krystallisirt, selbst beim freiwilligen Verdunsten, nicht, sondern läfst eine firnifsartige Masse zurück. In kaustischen Alkalien ist es mit dunkelbrauner Farbe löslich; bei der Neutralisation mit Salzsäure scheidet es sich beträchtlich verändert als eine dunkle, brüchige Masse aus. Concentrirt man die Flüssigkeit, aus der sich das Harz abgeschieden, so erhält man unreine röthliche Kryställchen, der Benzoësäure ähnlich. Um jedoch diese krystallinische Säure vollständig von dem Harz zu trennen, mufs die Behandlung mit Alkalien wiederholt und lange fortgesetzt werden; allein auch hierdurch erhält man nur eine geringe Quantität. Die Reinigung derselben ist nicht leicht, da sie einen rothen Farbstoff mit grofser Hartnäckigkeit zurückhält; am besten erreichte ich meinen Zweck durch Auflösen der unreinen Krystalle in Alkohol und Wasser, wodurch der gröfsere Theil des färbenden Princips in Lösung blieb, während die Säure ziemlich weifs niederfiel. Durch wiederholte Krystallisationen erhielt ich sie dann vollkommen farblos. Dem Ansehen, Geruch und Geschmack nach gleicht diese Säure sehr der Benzoësäure.

I. 0,2284 Grm. bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,6005 CO_2 und 0,113 HO.

II. 0,2955 Grm. von einer andern Bereitung gaben 0,790 CO_2 und 0,1505 HO was in 100 Theilen entspricht :

	I.	II.
Kohlenstoff	71,74	72,91
Wasserstoff	5,49	5,65
Sauerstoff	22,77	20,44
	100,00	100,00.

Diese Zahlen kommen der Zusammensetzung der Zimmtsäure sehr nahe; diese Säure enthält jedoch mehr Kohlenstoff.

	Zimmtsäure	Benzoësäure
Kohlenstoff	73,35	68,85
Wasserstoff	5,32	4,91
Sauerstoff	21,33	26,24
	100,00	100,00.

Diese Resultate liefsen mich vermuthen, dafs ich ein Gemenge von Zimmtsäure und Benzoësäure vor mir hatte, welche Vermuthung sich im weiteren Verlauf der Untersuchung vollkommen bestätigte. Erhitzt man nämlich etwas der Krystalle mit Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man augenblicklich Bittermandelöl, und bei der Behandlung mit Chlorkalklösung entsteht jenes charakteristische Oel *), auf das ich in neuester Zeit aufmerksam gemacht habe. Hierdurch ist die Gegenwart der Zimmtsäure aufser allen Zweifel gesetzt. Eine weitere Portion der Krystalle wurde nun im Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen; nach einiger Zeit erhielt ich die für die Zimmtsäure so charakteristischen rhombischen Prismen, denen jedoch einige lange, spiefsige Krystalle beigemengt waren. Letztere hatten ganz die Form der Benzoësäure.

*) Siehe den vorhergehenden Aufsatz.

Hierdurch halte ich mich zu dem Schlusse berechtigt, dafs das Acaroidharz Zimmtsäure mit einer sehr geringen Menge Benzoësäure enthält, in welcher Beziehung es dem Tolubalsam gleicht, welcher gleichfalls beide Säuren enthält, obgleich in weit reichlicherer Quantität.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Harz.

Mäfsig starke Salpetersäure greift das Harz schon in der Kälte heftig an, unter lebhafter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen; das Harz löst sich hierbei vollständig auf, wenn die Säure in hinreichender Menge vorhanden ist. Die Farbe der Lösung ist anfangs dunkelroth, wird aber namentlich beim Kochen schön gelb. Dampft man nun die Flüssigkeit im Wasserbade ein, um den grofsen Ueberschufs an Salpetersäure zu entfernen, so erhält man eine Masse feiner gelber Krystalle, die gröfstentheils aus Pikrinsalpetersäure bestehen, mit etwas Oxalsäure und Nitrobenzoësäure gemischt. Die Nitrobenzoësäure verdankt ihre Gegenwart offenbar der Zimmtsäure, welche das Harz enthält. Die Trennung der Kohlenstickstoffsäure von der andern Säure, bewirkt man sehr leicht durch das Kalisalz, welches dann durch wenige Krystallisationen rein erhalten wird. Durch Zersetzung des Kalisalzes mit Salzsäure und zweimalige Krystallisation der ausgeschiedenen Säure erhält man sie rein.

0,3823 Grm. bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,442 CO_2 und 0,049 HO.

Entsprechend in 100 Theilen :

		Pikrinsalpetersäure berechnet	
C	31,53	C	31,37
H	1,42	H	1,30
N, O	67,05	N, O	67,33
	100,00.		100,00.

0,3975 Grm. des Kalisalzes lieferten, durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Abdampfen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, 0,1300 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend:

17,68 pC. KO.

Die Rechnung verlangt : 17,60 pC.

Das Silbersalz wurde durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd dargestellt. Es ist ein sehr lösliches Salz und krystallisirt in feinen, röthlich gefärbten Nadeln.

0,8975 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0,372 Cl Ag, entsprechend 31,22 pC. metallischem Silber oder 33,53 pC. Oxyd.

Die Rechnung verlangt : Silberoxyd : 34,54.

Die Quantität Kohlenstickstoffsäure, welche das Botanybayharz liefert, ist so grofs und dieselbe so leicht zu reinigen, dafs es wohl als eine der besten Quellen für diese Säure empfohlen werden kann.

Das pikrinsalpetersaure Kali ist vor einigen Jahren als Mittel gegen intermittirende Fieber empfohlen worden, allein der hohe Preis desselben stand seiner Anwendung im Wege. Aus dem Botanybayharz liefse es sich zu sehr billigem Preise erhalten, da dieses Harz eine sehr reiche Ausbeute liefert und in London nur 2 Shilling (1 fl. 12 kr. rhein.) per Pfund kostet. Es wäre defshalb wohl zu wünschen, wenn die Versuche über die medicinische Wirkung dieses interessanten Körpers wieder aufgenommen würden.

Unterwirft man das Harz in einer eisernen oder kupfernen Retorte der trocknen Destillation, so erhält man eine ziemliche Quantität eines schweren, sauren Oels, neben etwas wenigem eines neutralen Oels, das leichter ist als Wasser. Das durch Alkalien von der Zimmt- und Benzoësäure befreite Oel liefert beinahe nur schweres Oel.

Dieses schwere Oel hat den Geruch und Geschmack des Kreosots; es löst sich leicht in Kali- und Natronlauge, wird

durch Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure verwandelt und zeigt auf Fichtenholz, mit Salzsäure behandelt, die bekannte violette Färbung, die Runge zuerst beobachtete; diese Reactionen lassen über die Identität des Oels mit Phenylhydrat keinen Zweifel.

Das erwähnte leichte Oel wird von dem Phenylhydrat getrennt, indem man die Flüssigkeiten mit Kali sättigt und der Destillation unterwirft. Es geht dann zugleich mit etwas Wasser über. Sein Geruch und sonstige Eigenschaften sind dem Benzin ähnlich, und es ist wahrscheinlich ein Gemisch von Benzin und Cinnamène oder ähnlichen Producten. Die geringe Quantität, die ich davon erhielt, erlaubte mir nicht, weitere Untersuchungen damit anzustellen.

Vortheilhaftes Verfahren für die Gewinnung der Phosphorsäure aus Urin für landwirthschaftliche Zwecke; von *Demselben.*

Wenige Ansichten in der Agriculturchemie sind gegenwärtig so sicher begründet, als die von der unumgänglichen Nothwendigkeit der phosphorsauren Alkalien und alkalischen Erden für die völlige Entwickelung der Pflanzen und Pflanzentheile, welche den Menschen und Thieren zur Nahrung dienen, und es wurden defshalb schon mancherlei Versuche gemacht, die Phosphorsäure in reichlicherer Menge beizuschaffen, da ein Mangel an diesem Körper offenbar von dem nachtheiligsten Einflufs auf die fortschreitende Verbesserung der Agricultur seyn mufs. Die hauptsächlichsten Quellen für die Phosphorsäure waren bisher Knochen, Guano und der Urin von Menschen und Thieren; letzterer

wurde entweder geradezu im flüssigen Zustande auf die Felder gebracht, oder zuvor mit Schwefelsäure behandelt und zur Trockne verdampft, wodurch die Salze in einer für den Transport bequemeren Form erhalten werden. Im flüssigen Zustand läfst sich der Urin kaum für eine nambafte Entfernung transportiren, und der Kostenaufwand für Apparate und Brennmaterial läfst eine Abdampfung zur Trockne in den meisten Fällen nicht zu.

Das Verfahren, welches ich für die Gewinnung der Phosphorsäure aus Urin vorschlage, besteht darin, diese Säure als phosphorsauren Kalk zu präcipitiren, was leicht und sehr wohlfeil durch einen Zusatz von Kalkwasser oder besser Kalkmilch geschehen kann. Der durch Kalkwasser hervorgebrachte Niederschlag ist sehr voluminös und schleimig, ziemlich wie frisch gefälltes Thonerdehydrat, und besteht zufolge der weiter unten gegebenen Analyse aus basisch phosphorsaurem Kalk mit ein wenig Magnesia, nebst organischer Materie und Wasser. Der Niederschlag setzt sich nach einigen Stunden Ruhe ziemlich gut ab, und der gröfsere Theil der überstehenden Flüssigkeit läfst sich dann mittelst eines Hebers abnehmen; die rückständige Flüssigkeit mag von dem Niederschlag durch irgend einen zweckmäfsigen Filtrirapparat getrennt werden.

Es ist durchaus nicht nöthig, dafs der Urin concentrirt sey, um den erwähnten Niederschlag zu erhalten, denn ich bekam ihn gleich gut aus einem mit zehn und mehr Theilen Wassers verdünnten Urin. Auf diesem Verhalten beruht der Hauptvortheil der von mir vorgeschlagenen Methode, indem dadurch der Urin in dem sehr verdünnten Zustande, wie er sich in den Abflufskanälen von Städten befindet, wo er bisher als durchaus werthlos betrachtet wurde, nützlich verwendet werden kann.

Wird der Niederschlag in einem Platintiegel geglüht, so schwärzt er sich anfangs unter Entwickelung eines starken Geruchs nach verbrannten thierischen Substanzen, so dafs er also

keineswegs stickstofffrei ist. Ich betrachte den organischen Theil hauptsächlich als Mucus, der von dem Kalke mit niedergerissen wurde.

Eine Quantität des bei 100° getrockneten Niederschlags gab bei der Analyse folgende Bestandtheile:

Kalk	44,96
Magnesia	1,32
Phosphorsäure	40,18
Organische Substanz, Wasser und Verlust	13,54
	100,00.

Beim Erhitzen auf 100° entwickelt der Niederschlag einen nicht unbedeutenden ammoniakalischen Geruch, und sollte defshalb für Agriculturzwecke bei einer niederen Temperatur getrocknet werden.

Ich habe den Stickstoff in zwei Proben bestimmt, die eine im lufttrocknen Zustande, die andere nach dem Trocknen bei 100° und dabei das eben Gesagte bestätigt gefunden. Der lufttrockene Niederschlag gab mittelst Varrentrapp-Will's Methode 1,91 pC. Stickstoff, während der andere, bei 100° getrocknet, nur 0,88 pC. gab.

Dieselbe lufttrockne Probe hinterliefs nach dem Glühen 41,19 pC. fixe Bestandtheile.

Zur Bestimmung der Quantität des Niederschlags wurde 1 Pfund Urin mit einem Ueberschufs an Kalkwasser versetzt und der entstandene Niederschlag nach dem Trocknen geglüht. Ich erhielt so einmal 19,92 Grm., und aus einem mehr concentrirten Urin 32,38 Grm. phosphorsauren Kalks aus 1 Pfund Urin.

Es ist klar, dafs die Quantitäten nur als annähernd betrachtet werden können, da der Urin je nach Umständen äufserst variirt hinsichtlich seiner Concentration.

Der Urin giebt nach diesen Bestimmungen allerdings keine beträchtliche Menge von phosphorsaurem Kalk, allein wenn man

die ungeheuern Quantitäten betrachtet, welche von dieser Flüssigkeit in den Abflufskanälen grofser Städte den Flüssen zugehen und dadurch, wenigstens für eine lange Zeit, unbenützt bleiben, so möchte mein angegebenes Verfahren immerhin geeignet seyn, die Felder mit grofsen Quantitäten von Phosphorsäure zu versehen.

Zum Schlusse gebe ich meine Ansicht über die zweckmäfsigste Ausführung dieses Verfahrens im Grofsen. Der Urin wird, wie er aus den Kloaken und sonstigen Abflufswegen kommt, in ein zweckmäfsig hergerichtetes Becken geleitet, über welchem eine kleinere Cisterne sich befindet, worin man sich die Kalkmilch bereitet. Von diesem zweiten Bassin läfst man nun eine hinreichende Menge Kalkmilch in das erste hinablaufen, wobei zweckmäfsig ein Ueberschufs angewandt wird, indem dadurch der sich bildende Niederschlag körniger oder compacter und leichter filtrirbar wird. Man rührt einige Zeit lang wohl um, läfst dann mehrere Stunden über das Ganze in Ruhe, wodurch man in den Stand gesetzt wird, mehr als $^3/_4$ der Flüssigkeit mittelst eines Hebers abzunehmen. Die rückbleibende Masse ist dann auf irgend einen Filtrirapparat zu bringen, wobei dann der Niederschlag in Form einer schleimigen Masse zurückbleibt, welche in flachen Gefäfsen ausgebreitet entweder an der Sonne, oder in trockner, warmer Luft weiter getrocknet werden kann. Trocken ist der Niederschlag brüchig und kann leicht zu einem feinen Pulver zerrieben werden.

Die Menge des Kalks, welche man bei diesem Processe gebraucht, ist nicht bedeutend und die einzige Schwierigkeit bei der Ausführung besteht in der Filtration, welche viel schwieriger und langsamer von Statten geht, als zu wünschen wäre; ich glaube jedoch, dafs diese Schwierigkeit sich bei einiger Praxis ganz oder zum gröfsten Theil beseitigen läfst.

Nachtrag.

Nachdem ich die obenstehende Abhandlung bereits geschrieben hatte, fand ich, dafs die mehrfach erwähnte Schwierigkeit, den Niederschlag zu filtriren und zu trocknen, sich gröfstentheils beseitigen lasse durch eine Beimischung von gepulverter Holzkohle. Man entfernt zuerst den gröfsten Theil der Flüssigkeit mittelst eines Hebers, wie ich oben angeführt habe, und mischt dann die Kohle zu, deren Quantität nicht sehr grofs zu seyn braucht.

Wenn man durch die Kohle vor dem Niederschlagen den gefaulten Urin filtrirt, so nimmt sie viel Ammoniak daraus auf und erhält dadurch als Dünger einen weit gröfsern Werth. Nach dieser Filtration durch Kohle kann man den Urin in ein Bassin zum Niederschlagen mit Kalk leiten, wie bereits oben auseinandergesetzt wurde.

Herr Gerhardt und die organische Chemie.

Erster Artikel.

Es haben sich seit vorigem Jahre in Frankreich zwei Chemiker zu einer neuen Art von Richteramt mit einander verbrüdert; die Anerkennung, die ihnen zu Theil wurde, war ihnen zu gering, es hatten sich zuweilen Stimmen gegen ihre Meinungen erhoben; viele ihrer Ansichten fanden keinen Eingang. Allein diesem konnte vorgebeugt werden. Sie steckten eine Fahne aus und forderten alle andere Chemiker auf, sich unter sie zu stellen; die Feinde derselben, ja wer nur des Zweifels verdächtig war, wurde hingerichtet. Es würde kaum der Mühe werth gewesen seyn, diesem Unwesen, so lange es auf seinen

eigenen Grund und Boden beschränkt war, entgegenzutreten, allein ein geachtetes Journal*) hat ihm kürzlich ein weites Thor geöffnet und es scheint mir jetzt an der Zeit, in einer Reihe von sprechenden Thatsachen den Werth der Personen, die sich auf den neuen Thron gesetzt haben, und ihrer Ansichten zu beleuchten.

Hr. Gerhardt, Professor der Chemie in Montpellier, giebt Nr. 21 des XIX. Bandes der Comptes rendus de l'Academie an, dafs sich bei der Auflösung des Brucins in Salpetersäure, salpetrigsaures Aethyloxyd (Salpeteräther) bilde. Die Entstehung dieses Körpers aus einem andern, welcher weder Alkohol noch Aether enthält, schien mir eben so merkwürdig wie bedeutungsvoll für die Geschichte der Aetherverbindungen zu seyn, mit denen ich mich früher vielfach beschäftigte, so dafs ich mich im vorigen Winter entschlofs, seine Angaben zu wiederholen. Es stellte sich in der That heraus, dafs das Brucin bei gelinder Wärme sich unter Entwickelung eines Gases löst, welches mit grünlichblauer Flamme brennt. Durch die damals herrschende Kälte begünstigt, gelang es, einen Theil desselben zu verdichten. Das salpetrigsaure Aethyloxyd siedet bei $16\frac{1}{2}^{0}$; es schwimmt auf dem Wasser. Das aus dem Brucin erhaltene Product stellte eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, welche in verdünnter Salpetersäure zu Boden sank, also schwerer war wie Wasser; es kam bei 70 — 75° in's Sieden; das Gas dieses Körpers wird von Salzsäure und Salpetersäure leicht absorbirt. Wie man leicht sieht, vereinigen sich alle diese Eigenschaften zu dem Schlusse, dafs das Product der Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure mit salpetrigsaurem Aethyloxyd nicht verwechselt werden kann.

Nach den Comptes rendus 1841 p. 262 theilte Hr. Dumas der königl. Akademie in Paris eine Note des Hrn. Gerhardt mit, nach welcher es diesem Chemiker gelungen war, durch

*) Journal de Pharmacie.

Einwirkung von Kali auf Indigo Valeriansäure zu erzeugen. Man trägt, so sagt Hr. G., Indigo in kleinen Portionen in schmelzendes Kalihydrat, in welchem es sich mit reichlicher Entwickelung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas löst. Der Rückstand enthält kohlensaures und valeriansaures Kali. Es treten (so sagt Hr. G.) zu den Elementen des Indigos 14 Aeq. Wasser und er zerfällt in 1 Aeq. Valeriansäure, 6 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Ammoniak und 6 Aeq. Wasserstoff.

Dieses Verfahren ist nach Hrn. G. so vortheilhaft, dafs man in einer Stunde grofse Mengen von Valeriansäure darstellen kann.

Dieser Versuch ist von verschiedenen Chemikern und unter andern auch von Dr. Muspratt (Bd. LI S. 271 dies. Ann.) mit der allergröfsten Sorgfalt und dem reinsten Indigblau wiederholt worden und es hat sich herausgestellt, dafs sich keine Spur Valeriansäure aus Indigo darstellen läfst und dafs sich bei der Einwirkung des Alkalis kein Ammoniak entwickelt.

Diese beiden Entdeckungen des Hrn. Gerhardt sind charakteristisch. Zur Bewahrheitung der Bildung des salpetrigsauren Aethyloxyds ist die Darstellung und Gewinnung in einer ganz dunklen und ungewöhnlichen Zersetzungsweise, sowie die Analyse desselben nicht nöthig, der Geruch reicht für ihn hin, und in der Bildung der Baldriansäure aus Indigo, ist selbst der Geruch vollkommen überflüssig; in den Formeln, die er giebt, liegt an sich ja schon Wahrheit genug.

Man sieht leicht, wie ausgedehnt die Grenzen der Anforderungen sind, welche Hr. G. sich selbst macht, um eine Angabe zu beweisen. Wir werden sehen, wie diese Grenzen zusammenschrumpfen, wenn es um die Angaben und Ansichten Anderer, wenn es sich um ganz einfache *Thatsachen* handelt, die von andern beobachtet worden sind.

Die Entstehung des Salpeteräthers erschien Hrn. G., wie leicht einzusehen, sehr sonderbar. Dafs er sich geirrt haben könne, war ganz unmöglich und um die Zweifel Anderer auf

einmal abzuthun, schien es ihm am einfachsten zu seyn, alles, was über salpetrigsaures Aethyloxyd jemals beobachtet und beschrieben worden war, geradezu für falsch zu erklären. »Es giebt, so sagt er, *kein salpetrigsaures Aethyloxyd;* die Bildung desselben ist stets begleitet von der des Aldehyds, *es ist deſshalb unmöglich,* durch Behandlung mit Kali denselben in Alkohol und salpetrigsaures Kali zerfallen zu machen, *nie ist das letztere Salz in dieser Zersetzung beobachtet worden. Herr Liebig,* fährt er fort, *hat zwar, dieſs gebe ich zu, salpetrigsaures Aethyloxyd dargestellt, was frei war von Aldehyd, er sagt auch, daſs es durch Kali in salpetrigsaures Kali und Alkohol zerlegt werde,* allein er behauptet nicht, den Versuch wirklich gemacht zu haben, ich betrachte die Zersetzung, die er angiebt, für nichts wie eine Voraussetzung, zu der er durch seine Ansicht der Aethylverbindungen verleitet worden ist.«

In meiner Abhandlung (Bd. XXX S. 144 dieser Annalen) hatte ich angegeben, daſs der reine, nach meiner Methode bereitete Salpeteräther durch *eine weingeistige Auflösung von Kali ohne Bräunung,* wie dieſs bei dem aldehydhaltigen geschieht, in salpetrigsaures Kali und Alkohol zerfalle; jedermann sieht ein, daſs die Zersetzung durch Kali als Mittel diente, um die Abwesenheit des Aldehyds darzuthun; wenn ich hinzufüge, daſs damals meine Bemühung zur Darstellung eines aldehydfreien Salpeteräthers gar keinen anderen Zweck hatte, als das Verhalten des Kalis gegen diesen Körper zu prüfen, indem ich es nicht für unmöglich hielt, daſs sich hierbei cyansaures (knallsaures?) Kali bilden könnte, so bedarf wohl die Richtigkeit meiner Beobachtung keiner weiteren bekräftigenden Versicherung.

Wenn ich nach diesen Thatsachen behaupte, daſs Hr. G. in seinen Angaben mit einem unbegreiflichen Leichtsinn verfährt, so gehe ich bei weitem nicht so weit, wie einer meiner Freunde, der bei einer Besprechung derselben mir geradezu sagte, daſs er für seinen Theil Hrn. Gerhardt für einen unverschämten

Lügner halte und warlich, man mufs zugeben, dafs wenn sich Hr. G. in Beziehung auf seine Entdeckung der Baldriansäure, des salpetrigsauren Aethyloxyds aus Brucin und Narcotin, sowie hinsichtlich der Constitution des Salpeteräthers, nicht rechtfertigen kann, dafs die Meinung meines Freundes einen guten Grund von Wahrheit in sich trage. Zur Charakteristik seiner Entdeckungen werden diese Beispiele genügen, ich wende mich jetzt zu einer näheren Beleuchtung seiner Untersuchungsweisen.

In seiner ersten Notiz über die Zusammensetzung des Chinolins (diese Annalen Bd. XLII S. 312) giebt Hr. G. für die Zusammensetzung dieser Basis die Formel : C_{18} H_{22} N_2 O_2, nach einer späteren die Formel : C_{36} H_{40} N_4. Nach der einen enthält die Basis Sauerstoff, nach der andern nicht. Diefs sind Dinge, die einem jeden Chemiker begegnen können, aber bezeichnend ist folgendes :

Nach der ersten Formel war die Erklärung der Bildung des Chinolins aus Chinin, Cinchonin etc. verwickelt. Was that nun Hr. G. Anstatt in seinen eignen Analysen des Chinolins einen Fehler zu vermuthen, lassen sie in Hinsicht ihrer Richtigkeit keinen Zweifel zu; der Mangel an Uebereinstimmung lag an den Analysen des Chinins, Cinchonins und des Strychnins, welche andere Chemiker gemacht hatten, nichts war leichter als ihre Unrichtigkeit darzuthun. »In jedem Fall, sagt Hr. G., ist die »Formel des Chinins von Regnault ungenau; ich habe aber Grund »zu glauben, dafs seine Analysen richtig sind. Nach diesen Ana»lysen berechne ich die Formel für das Chinin : C_{36} H_{44} N_4 O_4. »Meine neuen Analysen bestätigen die von Regnault ange»nommene Zusammensetzung, ich corrigire indessen seine For»mel : C_{40} H_{44} N_4 O_4.« Durch dieses einfache Hülfsmittel war auf einmal die Bildung des Chinolins erklärt. Die Richtigkeit der Formel war nicht mehr zu beanstanden.

Aber nun kam die neue Formel, nach welcher das Chinolin mehr Kohlenstoff und keinen Sauerstoff enthielt. Was that nun

jetzt Hr. Gerhardt? Wie durch einen Zauberschlag sind die alten Formeln wieder zu Gnaden gekommen. Das Chinin ist nicht mehr C_{38} H_{44} N_4 O_4, sondern wie ich vor 11 Jahren gefunden hatte: C_{40} H_{48} N_4 O_4. Das Strychnin ist nicht mehr C_{40} H_{44} N_4 O_4, sondern C_{44} H_{48} N_4 O_4!

Wie soll man eine solche Untersuchungsweise beurtheilen, wenn man noch dazu in Betracht zieht, dafs auch seine neue Formel des Chinolins in dem Wasserstoffgehalte durch Hrn. Dr. Bromeis eine Berichtigung erfahren hat?

In einer andern Mittheilung, welche Hr. G. der königl. Akademie über das Mellon machte, bemerkt er folgendes:

»Die Ausarbeitung meines *Précis de chimie organique* hat mir »Gelegenheit dargeboten, mich mit den so interessanten Körpern »zu beschäftigen, welche Liebig bei der trocknen Destillation der »Schwefelcyanmetalle erhalten hat. Dieses Studium hat mich »mehrere Irrthümer entdecken lassen, welche in allen chemischen »Schriften sich wiederholt finden, und die besonders die Ge»schichte dieser Körper verwirren.

»Das Mellon spielt nicht die Rolle eines Radikals. Es löst »sich auf in kaustischem Kali ohne Wasserstoff zu entwickeln »und die Essigsäure präcipitirt aus der Auflösung weifse Flocken »der Hydromellonsäure Gmelin's. Aber diese Säure enthält »Sauerstoff als integrirenden Theil. So ist das trockne Bleisalz »sauerstoffhaltig. Uebrigens ist es auch unmöglich, dafs es anders »sey, denn das Mellon bindet direct die Elemente des Kalis, wie »es z. B. bei dem Isatin der Fall ist, bei seiner Umwandlung in »isatinsaures Salz oder beim Kampfer bei seiner Verwandlung »in Campholate von Delalande:

Hydromellonsäure	C_3 H_2 N_4 O
Kalisalz	C_3 $(H\,K)$ N_4 O
Bleisalz	C_3 $(H\,Pb)$ N_4 O.

»Was beweist, dafs die Hydromellonsäure nicht die Zusam»mensetzung besitzt, welche ihr die Theorie der Radicale giebt,

»ist, dafs dieser Körper beim Erhitzen in einer Glasröhre Mellon »und Wasser giebt, sowie auch cyanwasserstoffsaures Ammoniak. »Man hat daher: $C_6 H_2 N_4 O = C_6 N_4 + H_2 O$. Wir wollen »jetzt das Verhalten des Schwefelcyan-Ammoniums bei der »trocknen Destillation betrachten. Dieses Salz giebt einen grau»lich gefärbten Rückstand, welchem Liebig den Namen *Melam* »beigelegt hat. *Dieser Körper ist nach meinen Versuchen nur* »*ein Gemenge von Mellon und Melamin.*«

Diese der Akademie gemachten Mittheilungen konnte ich für nichts anders als für die Darlegung der Resultate einer wirklich ausgeführten Arbeit ansehen. Ich konnte um so weniger daran zweifeln, da Hr. G. von Versuchen spricht, die er über Melam gemacht habe und welche ihn zu dem Schlusse führten, dafs der Körper *Melam* ein Gemenge von Mellon und Melamin sey. Was nun diesen Schlufs betrifft, so schien er mir von vorne herein ein sehr verdächtiges Licht auf die übrigen Schlüsse der Mittheilung an die Akademie zu werfen, denn das Melamin ist in heifsem Wasser leicht löslich und *das Melam nicht*, das letztere löst sich vollkommen in Salzsäure, *welcher das Mellon widersteht*. Nichts desto weniger veranlafsten mich seine Angaben über Mellon und Mellonverbindungen zu einer Untersuchung dieser Körper. Ich beschrieb (d. Ann. Bd. L S. 1) darin den Vorgang bei der Schmelzung des trocknen Blutlaugensalzes mit Schwefel, der in drei Perioden zerfällt. In der ersten bildet sich Schwefelcyankalium unter Abscheidung von Eisencyanür, in der zweiten entsteht Schwefeleisencyanür, in der dritten und zwar in der Glühhitze entwickelt sich Schwefelkohlenstoff, es bildet sich Schwefeleisen und in der geschmolzenen Masse hat man jetzt Mellonkalium. Das Mellon des Mellonkaliums stammte von dem Schwefelcyaneisen. Das Schwefelcyankalium erleidet für sich auch in der stärksten Glühhitze keine Veränderung, es entwickelt keinen Schwefelkohlenstoff, es entsteht daraus kein Schwefelkalium und kein Mellonkalium.

Soweit die Untersuchungen reichen, enthält das geröstete Blutlaugensalz keinen Wasserstoff und keinen Sauerstoff, auch in dem Schwefel und Eisen hat man diese Elemente bis jetzt noch nicht entdeckt. Keins der Producte, welche durch gegenseitige Einwirkung dieser Körper entstehen, kann demnach Wasserstoff oder Sauerstoff enthalten.

Wir wollen nun sehen, was Hr. Gerhardt zu diesen Versuchen sagt. Seit Januar 1844 giebt Hr. Gerhardt einen Bericht über die Fortschritte, welche die Chemie namentlich im Auslande gemacht hat, heraus, von dem er in dem ersten Heft verspricht, dafs er folgende Tugenden haben solle: seine Comptes rendu's sollen seyn *complets*, *serieux* und *concis*. In diesem Bericht über meine Arbeit beschreibt er nur zwei der Methoden, die ich für die Darstellung des Mellonkaliums angegeben hatte.

Die dritte Hauptmethode ist aber durch einen Zufall in diesem completten Bericht von ihm anzuführen vergessen worden. In einer Anmerkung sagt Hr. Gerhardt, dafs ihm keine meiner Methoden, auch bei Anwendung eines Pfundes, gelungen sey, obwohl er sich genau an meine Vorschrift gehalten habe und dafs zwei sehr bekannte Chemiker nicht glücklicher gewesen wären; ich bin weit entfernt, mich hierüber zu verwundern, aber es ist die Frage wohl erlaubt, nach welcher Methode Hr. G. die Mellonverbindungen dargestellt hat, deren Analysen und Formeln er der Akademie mittheilt? Entweder ist ihm eine meiner Methoden gelungen und er hat wirklich die Salze gehabt und die Analysen davon gemacht, oder es ist ihm keine gelungen und er hat die Salze nicht gesehen und die Analysen nicht gemacht. Ich kann aus dieser Anmerkung keine anderen Schlüsse ziehen. Der Bericht (complet, sérieux et concis) des Hrn. Gerhardt über die Bildung des Mellonkaliums und über die Vorstellungen, die ich mir darüber gemacht habe, ist folgender:

»Nach diesen beiden Methoden (es sind wie bemerkt drei »gewesen) ist (so sagt Hr. G.) Hr. Liebig auf eine natürliche

Weise zu der Annahme geleitet, dafs sich das Schwefelcyankalium in der Hitze spaltet in Mellonkalium, Schwefelkohlenstoff und Schwefelkalium (es folgen die Formeln, welche diesen Uebergang versinnlichen).

»Alles diefs (sagt Hr. G.) kann vollkommen wahr seyn, »obwohl es nicht direct bewiesen ist. Aber läfst Hr. L. nicht »hierbei noch einen andern Körper mitwirken, löst er sein »Product nicht in Wasser! Ohne an *den beobachteten Thatsachen etwas zu ändern*, kann man die ebenerwähnten Gleichungen ersetzen durch die zwei folgenden: Das Schwefelcyankalium zerfällt in Schwefelmellonkalium ($C_6 N_4 S_2 K_2$), »Schwefelkalium und Schwefelkohlenstoff. Das Schwefelmellonkalium zerfällt mit 2 At. Wasser in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und in Mellonkalium, welches nach meiner (Hrn. G.) »Formel die Elemente von Mellon, Wasser und Kali enthält.«

Ich habe mir Mühe gegeben, die *beobachteten Thatsachen* aufzufinden, welche Hrn. G., *ohne sie zu ändern*, auf seine Entwickelung der Entstehung des Mellonkaliums nach seiner Formel geführt haben; ich mufs aber zu meinem Bedauern gestehen, dafs von allem dem, was mir Hr. G. in Beziehung auf die Entstehung des Mellonkaliums unterlegt, kein Wort in meiner Abhandlung steht. Ich habe also nicht die irrige Beobachtung gemacht, dafs sich das Schwefelcyankalium in der Hitze in Schwefelkalium, Schwefelkohlenstoff und Mellonkalium zerlege, ich habe nirgends angegeben, dafs ein Schwefelmellonkalium existire, ich habe niemals, noch hat irgend Jemand die Bildung von Schwefelkalium, noch die von Schwefelwasserstoffschwefelkalium hierbei wahrgenommen.

Wenn mein Freund, den ich vorhin erwähnte, defshalb geradezu behauptet, dafs Hr. Gerhardt absichtlich und wissentlich allen meinen Worten buchstäblich entgegen, die Chemiker über meine Angabe zu täuschen (er bediente sich dabei des viel härteren Ausdruckes »zu betrügen«) sucht, so mufs man, wenn

sich Hr. Gerhardt hierüber nicht zu rechtfertigen weifs, zugestehen, dafs seiner Behauptung die Grundlage nicht ermangelt.

»Die Bildung der Mellonsalze« sagt Hr. G. in seinen Comptes rendus complets et sérieux (S. 27, Jan.) »kann die Frage nicht »entscheiden, sehen wir, ob es die Analysen thun.

»Wenn die Mellonide frei von Wasserstoff und Sauerstoff »sind, so dürfen sie kein Wasser in der Analyse geben.

»Nun, alle neuen Analysen des Hrn. Liebig haben Wasser »geliefert, es ist wahr, das Silber- und Kalisalz lieferte etwas »weniger, wie meine Formel verlangt, aber der Unterschied »fällt mit den Beobachtungsfehlern zusammen.«

In meiner Abhandlung findet sich über diesen Punkt angegeben, dafs das Mellonkalium im Ganzen 5 At. Wasser enthalte, von denen 4 Atome bei 100°, das fünfte bei 120 — 150° entweiche; das letzte Atom entweiche bei schwachem Aufblähen des Salzes, welches im geschmolzenen Zustande dickflüssig sey und nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarre, welche sich stark zusammenziehe, so dafs sich in ihrem Innern Höhlungen bilden, die mit Krystallnadeln ausgefüllt seyen. In verschlossenen Gefäfsen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entwickele das Mellonkalium Stickgas und Cyangas, und es hinterlasse Cyankalium.

Ich hatte mich also versichert, dafs das trockne Salz, ähnlich wie das Silbersalz, keine Spur von Wasser gebe. Dazu kommt nun folgendes. Bei Gelegenheit der Kohlenstoffbestimmung hatte ich bei dem Glühen der Mischung in der Verbrennungsröhre die Erscheinung von Wasser wahrgenommen, es konnte diefs von einem Wassergehalte dieser Verbindungen herrühren, der mir entgangen war, es konnte das in diesen Analysirmethoden unvermeidliche hygroscopische Wasser seyn. Die Wage allein konnte hierüber entscheiden, und es ist diefs nicht versäumt worden.

1,242 Grm. Mellonkalium lieferten unter diesen Umständen

8½ Milligramm Wasser, in einem zweiten Versuche wurden von 0,814 Grm. dieses Salzes 22 Milligramm Wasser erhalten.

Wenn das Mellonkalium nach der Formel des Hrn. Gerhardt zusammengesetzt ist, so würde die erste Quantität: *zweiundsiebzig Milligrammen*, die andere *fünfzig Milligrammen* geliefert haben.

2,194 Grm. Silbersalz lieferten ferner 0,031 Grm. Wasser, wäre es nach der Formel des Hrn. Gerhardt zusammengesetzt, so würde es

neunundachtzig Milligrammen Wasser

haben liefern müssen.

Diese Differenzen fallen nach Hrn. Gerhardt mit den Beobachtungsfehlern bei dergleichen Analysen zusammen.

»Zuletzt« bemerkt Hr. Gerhardt, »hat Hr. Liebig durch die »Analyse der Mellonwasserstoffsäure ebenfalls Zahlen erhalten, »welche seiner Theorie widersprechen. Der Versuch hat ihm »gegeben :

I. auf 100 Kohlensäure 19,62 Wasser
II. » » » 27,26 »

»Nach seiner Ansicht hätte er aber nur erhalten dürfen »6,82 Wasser auf 100 Kohlensäure, nach der meinigen (Hrn. »Gerhardt's) hingegen 13,64 Wasser auf 100 Kohlensäure, »*Hr. Liebig hat aber erhalten* 19,62 und 27,27!«

Es gehört zu den Ereignissen des menschlichen Lebens, dafs der schlauste Betrug und die feinste List durch gewisse unerklärliche und ganz unbedeutende Zufälligkeiten an das Licht kommen. Zu diesen Zufälligkeiten gehören nun Druckfehler in den Zahlen, welche sich in meiner Abhandlung in Beziehung auf die relativen Mengen Wasser und Kohlensäure finden, die die Verbrennung kalihaltiger Mellonwasserstoffsäure lieferte. Mein Journal ergiebt, dafs in Wahrheit erhalten wurden :

I. auf 100 Kohlensäure 9,62 Wasser
II. » » » 7,26 »

und für mich hege ich die Ueberzeugung, dafs das ganze Gebäude der colossalsten Trugschlüsse und erfundenen Analysen des Hrn. Gerhardt's auf nichts anderem fundamentirt ist, wie auf diesen, für mich jetzt so erwünschten Druckfehlern.

Hr. Gerhardt fährt fort: »trotz allen meinen Einsprüchen »besteht Hr. L. auf seiner ersten Ansicht. Es ist möglich, dafs seine »Meinung durch Gründe gerechtfertigt ist, die seine Abhandlung »nicht enthält, allein es erscheint einer jeden unpartheiischen »Person evident, dafs die angeführten Analysen sie auf keine »Weise stützen. Ich habe eigentlich warten wollen, um mich »auf diese Art auszusprechen, bis zur Beendigung einiger ange»fangenen Versuche, allein die Angriffe, welche meine Note von »Seiten des Hrn. Völkel erfuhr, und die Eile, mit der sie von »zwei französischen Chemikern gesammelt wurden, indem sie »den Sinn derselben gänzlich entstellten, haben mir die Pflicht »auferlegt, sogleich die *Wahrheit* darüber auszusprechen (Comptes »rendus complets, sérieux et concis p. 29 Jan.).«

Gleichzeitig nachdem der wahre Gehalt meiner Versuche in der eben citirten Weise von Hrn. Gerhardt an's Licht gebracht worden war, erhielt ich von demselben ein Schreiben, worin er mich angelegentlich bittet, ihm sein gegen mich eingeschlagenes Verfahren nicht übel zu deuten und daraus nicht mehr zu machen, als es werth sey; für mich seyen diese Dinge viel zu klein, es sey ihm nur darum zu thun gewesen, die boshaften Angriffe der Herren Millon und Reiset zurückzuweisen und seine Absicht sey nicht gewesen, mir entgegenzutreten. Ich habe natürlich auf diesen saubern Brief nicht geantwortet, aber ich gestehe, dafs mir das von Hrn. Gerhardt gewählte Mittel, um sich gegen Angriffe zu schützen, neu vorgekommen ist. Um zwei achtbare und geschickte Chemiker dafür zu bestrafen, dafs sie einige Bemerkungen des Hrn. Völkel gegen Hrn. G. in ihrem Jahresberichte nicht unterdrückten, zu diesem Zwecke sage ich, wufste Hr. G. nichts besseres zu thun, als seinen Lehrer, den Mann,

von dem er in seinem Leben nur Gutes empfangen hatte, zum Eckstein zu machen.

Diese hier angedeuteten Untersuchungen über das Mellon und seine Verbindungen sind im vorigen Monat erschienen und gemeinschaftlich mit Hrn. Laurent der Akademie (Comptes rendu de l'Academie, September 1844 p. 680) mitgetheilt worden.

Wenn ich diese Gelegenheit nicht vorübergehen lasse um mich über Hrn. Laurent auszusprechen, so mufs man im Auge behalten, zu welchem Manne er sich gesellt hat.

Ich halte Hrn. Laurent für einen der talentvollsten und geistreichsten Chemiker unserer Zeit, allein von der Natur begabt mit einer mafslosen Herrschsucht und einem besonders gegen seine Landsleute gerichteten, unbezähmbaren Neide, hat keine seiner schönen Untersuchungen den geringsten Werth für ihn, wenn sie ihm nicht zu einem Mittel wird, Andern die Befriedigung zu zerstören, welche sie als Lohn einer gewissenhaften und mühevollen Arbeit in Anspruch zu nehmen berechtigt sind; das Gute, was Andere zu Tage gefördert haben, hat nur in so fern Verdienst, als es sein eigenes Besitzthum vermehrt, aber ihre Fehler sind Verbrechen, die nicht hart genug gestraft werden können. Alles was er schafft, scheint den einzigen Zweck zu haben, andere zu verkleinern und sich auf ihre Kosten wie ein Theaterheld mit Goldpapier zu bekleben. Aufser ihm giebt es keine Wissenschaft; in dem ohnmächtigen Streben, die Chemiker zwingen zu wollen, nur das für wahr zu halten, was er für wahr hält und ihren Geist in die von ihm fabricirten spanischen Stiefel einzuschnüren, vernichtet er sich selbst und sein ganzes Wirken, was so nützlich seyn könnte.

Dieser trostlosen Richtung, über die ich jahrelang in der Täuschung lebte, dafs sie sich zum Bessern lenken würde, verdanken wir die aufeinanderfolgende Reihe von Naturgesetzen, von denen eins das andere aufhebt. An diesen Gesetzen haben wir uns in Deutschland schon lange den Magen verdorben, so

dafs derselbe, neue zu verspeisen, nicht mehr verführt werden kann.

Wie klein erscheinen die glänzendsten Gestirne am chemischen Horizont, wenn man sie mit dem Sterne vergleicht, unter welchem Hr. Laurent geboren ist!

Wo sind die Naturgesetze, welche Laplace, Berthollet, Gay-Lussac, Dulong, Chevreul, Dumas, Pelouze, Frémy, Malaguti, Péligot entdeckt haben? alles verschwindet gegen den unermefslichen Reichthum, den das Füllhorn des Hrn. Laurent uns bereits gespendet hat und noch spenden wird. Aber wer kann gegen sein Geschick! indem Hr. Laurent aufser sich Niemanden etwas gelten läfst, will ihn Niemand etwas gelten lassen. Beides ist sicherlich Unrecht, aber so sind die menschlichen Gefühle und Leidenschaften.

In diesem Zustande des Bedürfnisses der Anerkennung der Herrschsucht und des Neides entdeckte Hr. Laurent in Hrn. Gerhardt einen Mann von gleichgesinntem Streben, und eine monströse Allianz wurde dadurch herbeigeführt.

Hr. Laurent stellt Versuche an, welche die Gesetze des Hrn. Gerhardt unwiderleglich beweisen und von seiner Seite beweist Hr. Gerhardt, dafs Hr. Laurent unfehlbar ist. In dieser Weise helfen sie einander. Der Chemiker von halbfranzösischem Blut nimmt es auf sich, die Deutschen in die Pfanne zu hauen.

Der von ächt französischem Blut macht Auto da fés von französischen Ketzern. Man mufs damit nicht glauben, dafs Hr. Gerhardt zur Ausgleichung die Franzosen begünstigt und dafs Hr. Laurent den Deutschen die Wage hält. Ganz im Gegentheil. So habe ich z. B. in meiner organischen Chemie, welche Hr. Gerhardt in's Französische übersetzt hat, bei Gelegenheit der fetten Körper die grofsen Verdienste einiger französischen Chemiker in folgender Weise anerkennen wollen : ich sagte (S. 1004 der deutschen Ausgabe) »das gegenwärtig herrschende

»Princip einer organischen Untersuchung, einen Körper nämlich »einer Reihe von Veränderungen zu unterwerfen und aus der »Ermittelung ihres Zusammenhangs die Natur des Körpers zu »begründen, diefs Princip verdankt man Chevreul Es führte »ihn den richtigen Weg zu zahlreichen Entdeckungen und schützte »ihn vor Fehlern zu einer Zeit, wo in der organischen Chemie »alles Irrthum war. Damals, wo man den hohen Werth dieses »Princips nicht anerkannte, machte man Analysen und Beob»achtungen, allein man machte keine, welche Licht in das un»ergründliche Dunkel verbreiteten. Erst seit 1824, wo Dumas »und Boullay dieses Princip auf die Untersuchung der zusam»mengesetzten Aetherarten anwandten, gab seine Anwendung »auf organische Untersuchungen überhaupt den Impuls zu dem »aufserordentlichen Aufschwung, den die organische Chemie ge»nommen hat.«

Ich wiederhole es, dafs diese Stelle, welche in der deutschen Ausgabe enthalten ist, von dem Uebersetzer des Buches, Hrn. Gerhardt, in der französischen Ausgabe, ohne mich, den Autor, zu fragen und ohne dafs ich es zu verhindern vermochte, unterdrückt wurde. Die Folge davon war, dafs ich die Freundschaft eines der besten und edelsten Menschen dadurch einbüfste.

Die Arbeit der Herren Laurent und Gerhardt ist in den Comptes rendus de l'Academie (Tom. XXI p. 679) enthalten, sie lautet wie folgt :

»Vor einigen Monaten habe ich die Ehre gehabt, der Aka»demie ein Gesetz über die organischen Verbindungen vorzulegen, »welche Stickstoff, Arsenik und Phosphor enthalten.

»Dieses Gesetz heifst

»In allen organischen Verbindungen ist die Summe der Atome »des Stickstoffs und des Wasserstoffs stets theilbar durch die »Zahl vier.

»Von diesem Gesetz ausgehend, bin ich dahin geführt wor-

»den, die Analysen mehrerer Körper zu wiederholen, deren For»meln damit im Wiederspruch waren, und das Experiment hat die »Richtigkeit desselben bestätigt.

»Ich mache darauf aufmerksam, dafs mit Ausnahme der »Mellonide alle Körper, auf deren Reinheit man rechnen konnte, »mit diesem Gesetz übereinstimmten.

»Auf der andern Seite hat Hr. G. die Anwendung von neuen »Aequivalenten vorgeschlagen, welche ihn dahin geführt haben, »die Richtigkeit der Formeln der Mellonverbindungen zu läugnen.

»Hr. Liebig hat sich beeilt, sie einer neuen Prüfung zu un»terwerfen, und er hat daraus geschlossen, dafs die früher an»genommenen Formeln der Mellonide beibehalten werden mufsten.

»Das Mellon enthält C_{12} Az_8. Dieser Körper verhält sich »wie Cyanogen. In der That, wenn man ihn mit *Kali* behan»delt, erhält man Mellonkalium C_{12} Az_8 K; durch Zusatz einer »Säure erhält man aus diesem Salze Mellonwasserstoffsäure »C_{12} Az_8 H_2. Erhitzt man Hydromellonsäure, so erhält man »Wasserstoff und Mellon.

»Diefs ist die Analyse des geschickten Chemikers in Gie»fsen. Wenn diese Formeln richtig sind, so ist es unmöglich, »die Bildung von Mellonkalium aus Mellon mit Kali zu begreifen, »wir haben überdiefs kein Beispiel einer so seltsamen Reaction »wie die, welche die Mellonwasserstoffsäure in der Wärme dar»bietet. Wie man sieht, enthalten die Mellonide weder Was»serstoff, noch Sauerstoff. Die Resultate, zu denen wir gelangten, »sind gänzlich verschieden von denen des Hrn. L., und sie »stimmen vollkommen mit den Reactionen überein.

»Das Mellonsilber bei 130° getrocknet, enthält genau 1 Aeq. »Wasserstoff. Dieses Salz, sowie die Kaliumverbindung, enthalten »2 Aeq. Sauerstoff.

»Zuletzt enthält die Hydromellonsäure 2 Aeq. Wasserstoff »und 2 Aeq. Sauerstoff.«

»Die Formeln dieser Körper sind die folgenden :

Mellonkalium	$C_{12}\ Az_8\ H_2\ KO_2$ bei 180°
Mellonsilber	$C_{12}\ Az_8\ H_2\ AgO_2$ bei 130°
Mellonwasserstoffsäure	$C_{12}\ Az_8\ H_4\ O_2$ bei 180°.

»Man hat also :

$$\underbrace{C_{12}\ Az_8}_{\text{Mellon}} + \underbrace{H_2\ KO_2}_{\text{Kalihydrat}}\ \text{Mellonkalium}$$

»in der Wärme :

$$C_{12}\ Az_8\ H_2\ O_2 = C_{12}\ Az_8 + H_2\ O_2.$$

»Man könnte vielleicht den widersprechenden Behauptungen »des Hrn. L. gegenüber ungewifs seyn zwischen den seinigen »und den unsrigen. Eine einzige Thatsache genügt, um die »Frage unwiderruflich zu entscheiden.

»Wenn die Mellonwasserstoffsäure die Zusammensetzung »hat, welche ihr Hr. L. zuschreibt, so mufste sie durch den Ein»flufs der Wärme 1 Aeq. Wasserstoff, d. h. 1 pC. an Gewicht »verlieren.

»Wenn unsere Formel richtig ist, mufs sie 15—16 pC. verlieren.

»Aber die Hydromellonsäure bei 180° getrocknet, verliert »in höherer Temperatur nicht 1 pC., sondern 15 — 16 pC., »und das was sich entwickelt ist nicht Wasserstoff, sondern »Wasser.

»Wenn man die grofse Anzahl von Analysen, die wir cor»rigirt haben, in Betrachtung zieht, wenn man in Betrachtung »zieht, dafs alle diese Berichtigungen die Aequivalente, des Hrn. »Gerhardt und mein Gesetz der stickstoffhaltigen Körper be»stätigen, so wird man nicht zögern sie anzunehmen und man »wird nothwendig entladen werden von einer Menge Hypothesen, »welche seit langem schon den Gang der Wissenschaft verlang»samen.«

Man wird durch eine einfache Vergleichung mit S. 98 finden, dafs alle diese Formeln ganz die nämlichen sind, zu denen Hr. Gerhardt für sich allein schon vor 9 Monaten gelangt ist, mit dem Unterschiede jedoch, dafs sie durch die Bei-

fügung der Temperaturen von 180° — 130° — 180°, bei welchen die Verbindungen getrocknet werden, zu wirklichen Thatsachen gestempelt werden.

Diese der Akademie gemachten Mittheilungen von Thatsachen und Analysen gehören zu denen, welche mein Freund als eine wissentliche und absichtliche Fälschung qualificiren würde, und die als eine solche angesehen werden mufs, wenn die Herren Gerhardt und Laurent nicht nachzuweisen vermögen, an welchem Orte meiner Abhandlung oder Abhandlungen ich jemals angegeben habe, dafs man Mellonkalium durch Auflösung von Mellon in Kalilauge darstellen könne, oder wo ich gesagt habe, dafs die Mellonwasserstoffsäure in Mellon und Wasserstoffgas durch die Wärme zersetzt werde? Es sind diefs reine Erfindungen der Herren G. und L.

Zur Beurtheilung der Richtigkeit der von Hrn. Gerhardt und Laurent angegebenen Formeln will ich folgendes bemerken. In meiner Abhandlung (S 353) ist angegeben, dafs mir 1,371 Mellonkalium 1,012 geschmolzenen Salpeter geliefert habe, entsprechend 28,51 Kalium.

Wenn das Mellonkalium nach der Formel der Hrn. G. und L. 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff enthielte, so würde die Analyse nur 25,2 Kalium haben liefern können.

In der Analyse des Mellonsilbers erhielt ich durch Glühen des trocknen Salzes 53,03 pC. Silber. Wäre in diesem Salz 1 Aeq. Wasser und das Silber als Oxyd enthalten, so würde man nur 49,9 pC. Silber daraus erhalten können.

Was wohl beweist, dafs die Herren G. und L. keinen einzigen Versuch über Mellon und Mellonverbindungen angestellt haben, läfst sich am sichersten aus ihren Angaben über die Mellonwasserstoffsäure entnehmen.

Ich habe von dieser Verbindung in meiner Arbeit keine Analyse geben können, weil es mir nicht gelang, den weifsen, durch Säuren aus dem Mellonkalium fällbaren Körper, den ich

unter dem Namen Mellonwasserstoffsäure beschrieben habe, frei von Kali zu erhalten. Ganz abgesehen davon, dafs dieser Körper ein saures Salz und nach der Formel : $C_{18}\ N_{12}\ \begin{matrix} H_2 \\ K \end{matrix}\Big\}$ zusammengesetzt ist, so können die Herren G. und L. keinen andern Körper unter dem Namen Mellonwasserstoffsäure gemeint und erhalten haben. Aber dieser Körper bei 180° getrocknet, verliert *in höherer Temperatur* nicht 1 pC., auch nicht 15 — 16 pC., sondern dreiundachtzig Procent, und *das, was sich entwickelt, ist nicht Wasserstoff, auch nicht Wasser,* sondern es ist ein Gemenge von Blausäure, Cyangas und Stickgas, die übrigbleibenden 17 pC. sind Cyankalium.

Wenn die Herren G. und L. wirklich, wie sie behaupten, den Körper dargestellt hatten, der bis jetzt für Mellonwasserstoffsäure angesehen wurde, so halte ich es für unmöglich, dafs ihnen der Kaliumgehalt hätte entgehen können.

Aufser diesem sauren Salze existirt noch ein zweites, was man leicht darstellen kann, wenn man zu einer concentrirten warmen Auflösung von neutralem Mellonkalium so lange verdünnte Salzsäure zusetzt, als der sich bildende weifse Niederschlag wieder aufgelöst wird. Das letztere krystallisirt in feinen Blättchen und enthält 22 pC. Kalium. Versucht man durch längere Einwirkung von Säuren der Mellonwasserstoffsäure alles Alkali zu entziehen, so wird sie unter Ammoniakbildung in neue in Wasser lösliche Verbindungen zersetzt.

Wenn man also die Analysen der Mellonverbindungen, welche die Herren L. und G. corrigirt haben, in Betrachtung zieht, wenn man erwägt, dafs alle diese Berichtigungen die Aequivalente des Hrn. G. und L's. Gesetz der stickstoffhaltigen Verbindungen nicht bestätigen, so mufs man nothwendig zögern sie anzunehmen und man wird sich noch mit den seitherigen Hypothesen behelfen müssen, welche den Gang der Wissenschaft beschleunigen, in so fern sie denselben sicherer vor übereilten Trugschlüssen machen.

Dem Gesetze der Hrn. L. und G., oder was sie so nennen, geht alles ab, was den Charakter eines Naturgesetzes an sich tragen mufs.

Wir wissen gar nicht, was ein Atom Stickstoff — Phosphor — Arsenik ist, und über das Aequivalent des Stickstoffs sind die Chemiker nicht im Klaren, alles diefs sind lauter gemachte Dinge; wie kann man da von Naturgesetzen sprechen. Wenn es sich Hr. Berzelius so bequem gemacht hätte, wie die beiden Associé's, wenn er anstatt einer vieljährigen mühevollen Arbeit sich begnügt hätte, die Zahlen von Richter und Wenzel nach seiner Willkür zu corrigiren, warlich ich glaube, dafs alsdann die heutige Firma Laurent und Gerhardt sehr wenig von sich reden machen würde. Ich glaube wohl, dafs in dem Miste ein Korn enthalten seyn mag, ich halte es auch für sehr verdienstlich, dieses Korn aufzufinden und herauszuschaffen, allein es ist bemitleidenswerth, zu sehen, wie diese beiden Associé's wie zwei selbstgefällig sich spreizende Hähne auf der Spitze des Misthaufens herumhüpfen und den zuhörenden Hühnern und Enten von der Schönheit und Gröfse, dem Wohlgeschmacke und übrigen Vortrefflichkeiten des Korns vorgackern. »Was wächst macht keinen Lärm,« so sagte mir kürzlich ein Freund, und wer wirklich im Besitz ist, der achtet ihn gering.

Diese sogenannten Gesetze sind im höchsten Falle Regeln, die man so lange festhält, bis man die Ausnahmen kennen lernt.

Ich verlasse hiermit Hrn. Laurent und kehre wieder zu Hrn. Gerhardt zurück.

Um das System, nach welchem Hr. Gerhardt verfährt, in seinem ganzen Umfang zu erkennen, halte ich es für nothwendig, die Chemiker auf das merkwürdige Buch, was er unter dem Titel: Précis de chimie organique, Paris 1844, herausgegeben hat, aufmerksam zu machen.

Wenn ich die schönen Gedanken, welche Hr. Persoz vor einigen Jahren in seinem Werke entwickelte, aus dem Buche

des Hrn. Gerhardt hinwegnehme, so bleibt in dem Rest, der dem letzteren angehört, ein Denkmal der gröfsten wissenschaftlichen Täuschungen und der frechsten Willkür, was jemals in der Literatur erschienen ist. Jede einzelne Seite eignet sich zu Beweisen dieser Behauptung, ich wähle nur einige davon aus.

Auf Seite 430 der französischen Ausgabe handelt Hr. G. die Allantursäure ab, für deren Zusammensetzung er die Formel : $C_3\ H_6\ N_2\ O_3$ giebt, welche durch folgende Anmerkung sich erläutert findet :

»Die Formel des Hrn. Pelouze $C_{10}\ H_{14}\ N_8\ O_{10}$ correspon»dirt der Formel : $C_3\ H_{4,2}\ N_{2,7}\ O_{2,4}$, die ich, indem ich die »Decimalen in ganze Zahlen verwandle, durch $C_3\ H_4\ N_2\ O_3$ aus»drücke.« Den Zweck, warum diese Veränderung hier bei der Allantursäure gemacht wurde, giebt Hr. Gerhardt auf der andern Seite an : »Die Herren Liebig und Wöhler beschreiben »unter dem Namen Mykomelinsäure ein Product der Einwirkung »des Ammoniaks auf Alloxan, welches allem Anschein nach »identisch ist mit der Allantursäure des Hr. Pelouze, und wenn »diefs, wie wir glauben, richtig ist, so entsteht durch die Ein»wirkung des Ammoniaks auf Alloxan zuerst Wasser und Allan»toin, und dann Harnstoff und Mykomelinsäure, $C_3\ H_4\ N_2\ O_3$.« Wie Hr. G. zu der Formel der Allantursäure gekommen ist, habe ich eben erwähnt. Durch einen gleichen Kunstgriff ist es ihm geglückt, die Formel der Mykomelinsäure $C_8\ H_{10}\ N_8\ O_5$, zu denen wir (Prof. Wöhler und ich) durch unsere Analyse derselben gelangt sind, in die Formel $C_3\ H_4\ N_2\ O_3$ zu übersetzen!

Wir lernen hieraus zweierlei : 1) wie man zu richtigen Formeln gelangt, 2) wie man verfährt, um die Identität zweier Körper darzuthun.

Um zu richtigen Formeln für die Zusammensetzung eines Körpers zu gelangen, mufs man die durch die Analysen aufgefundenen Gewichtsverhältnisse durch eine beliebige Zahl dividiren, und wenn diefs zu Brüchen führt, diese Brüche in ganze

Zahlen verwandeln. Das Verfahren, um die Identität zweier Körper darzuthun, ist alsdann von wunderbarer Einfachheit, man darf nur thun wie der Schuhmacher, dessen Schuhe allen Leuten passen, ist der Fufs zu klein, so schneidet er die Zehen und Fersen weg, ist er zu grofs, so füllt er ihn mit Stroh aus. Dafs die Allantursäure farblos ist und an der Luft zerfliefst (Précis I. p. 431) und die Mykomelinsäure gelb und unlöslich im Wasser, auf diese Dinge kommt es hierbei nicht an.

Das Bild, was ich von dem Character und Streben des Hrn. Gerhardt zu entwerfen bemüht bin, nimmt durch die folgenden Züge eine vollendete Form an

In derselben Weise, wie Hr. G. zu der Nachweisung der Identität der Allantursäure mit der Mykomelinsäure gekommen ist, hatte er in seinem Précis de chimie organique die Formel des Ammelids, zu der ich gelangte, und welche Knapp bestätigte : $C_6 H_9 N_9 O_3$, in die folgende verwandelt : $C_3 H_4 N_4 O_2$.

Vor Kurzem nun beschrieb ich mit Hrn. Prof. Wöhler eine besondere Zersetzungsweise des Harnstoffs, in welcher ein Körper erhalten wurde, der wie Ammelid durch Behandlung mit Alkalien und Säuren in Ammoniak und Cyanursäure zerfiel, der aber in seiner Zusammensetzung Verschiedenheiten von der des Ammelids darbot. In dem Berichte, den Hr. G. in seinen Comptes rendus complets, concis et sérieux davon giebt, bemerkt er folgendes : »Die Herren L. und W. betrachten den aus dem Harnstoff erhaltenen Körper für neu, aber es ist nichts anderes wie »Ammelid. Ich habe einige Versuche über diesen vermeintlich »neuen Körper angestellt und unter andern die Silberverbindung »von Knapp dargestellt und analysirt, welche $C_3 (H_3 Ag) N_4 O_2$ »ist. Wenn die Herren L. und W. auf die in meinem Buche »angegebenen Formeln des Ammelids Rücksicht genommen hätten, so würden sie sogleich gefunden haben, dafs alle Eigenschaften mit denen des Ammelids coincidiren; ich werde nächstens diese Identität beweisen in einer Arbeit über die Mellonide.«

Zuletzt führt Hr. G. folgenden Versuch an: »Wenn man Harnstoff gelinde erhitzt, so entwickelt sich nichts wie reines und kohlensaures Ammoniak, und der Rückstand ist reines Ammelid.«

Wunderbarer Weise wird aber nur dann unser neuer Körper aus Harnstoff erhalten, wenn man denselben bei einer so hohen Temperatur und so rasch wie möglich destillirt. Was die Angabe des Hrn. G. hinsichtlich der Zusammensetzung der Silberverbindung von Knapp betrifft, so ist es offenbar seinem Gedächtnifs entfallen, dafs er durch Division meiner Formel des Ammelids durch die Zahl 2 und durch Verwandlung der Brüche in ganze Zahlen bereits Seite 442 seines Précis zu der neuen Formel und damit zu der Entdeckung des Ammelids, was durch Zersetzung des Harnstoffs entsteht, gekommen ist.

Nachdem Hr. Dr. W. Hofmann in seiner Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlentheer hervorgehoben hatte, dafs er (diese Annal. XLVII S. 18) geneigt gewesen sey, das Leukol für identisch mit Chinolin zu halten, bemerkt er, dafs dieser Ansicht hauptsächlich das Verhalten dieses Körpers gegen Chromsäure widerspreche.

Darauf erscheint in den Comptes rendus complets, concis et sérieux S. 31 Jan. folgendes: »Ich (Gerhardt) habe auch »Grund zu glauben, dafs das Leucol von Runge identisch ist »mit dem Chinolin.«

Von dem, was Dr. Hofmann darüber äufserte, ist natürlich keine Rede.

Hr. Dr. Hofmann hat Mittel gefunden, den Widerspruch, welchen das Verhalten des Leukols gegen Chromsäure darbot, zu heben, er hat bis jetzt noch nichts darüber bekannt gemacht, und es steht Hrn. Gerhardt zu seiner Rechtfertigung die Angabe des Grundes noch offen, die ihn an die Identität beider Substanzen zu glauben verleitet hat.

Die in dem LI. Band dieser Annalen mitgetheilte schöne Arbeit des Hrn. Wertheim über Knoblauchöl ist jedermann be-

kannt, ebenso wie die über das Senföl von Dr. Will (Bd. LII). Zu Ende derselben hebt Hr. Dr. Will die Beziehungen beider Materien auf folgende Weise hervor: »Die Untersuchung Wert»heims enthält, wie ich glaube, den Schlüssel zur Constitution »des Senföls; betrachtet man die letztere als die Schwefelcyan»verbindung des Allyls, so haben wir folgende Reihe«:

Allyl	$C_6 H_5$
Allyloxyd	$C_6 H_5 O$ (dargestellt von Wertheim)
Allylsulfür	$C_6 H_5 S$ Knoblauchöl
Allylsulfocyanür	$C_6 H_5, S_2 Cy$ Senföl.

Ohne ein Wort von den folgenden Entwickelungen in der Abhandlung des Hrn. Dr. Will hinzuzufügen, sieht Jedermann ein, was er damit sagen wollte; er würde mehr gesagt haben, wenn ihm, was er versuchte, gelungen wäre, das Senföl durch Kalium in Knoblauchöl überzuführen; diese Entdeckung war Hrn. Wertheim vorbehalten und damit eins der schönsten Beispiele der Existenz der zusammengesetzten organischen Radikale.

Ueber die Arbeiten der Herren Wertheim und Will hat Hr. Gerhardt in seinen Comptes rendus complets, concis et sérieux Bericht erstattet, aber in diesem treuen wahrhaften Bericht ist jede Anspielung auf die zwischen dem Senföl und Knoblauchöl bestehende und von Dr. Will hervorgehobene Beziehung mit Sorgfalt vermieden; Hr. G. hatte sich bereits vorgenommen, die Existenz dieser Beziehungen zu einer Entdeckung zu benutzen; in der That finden wir im darauffolgenden Hefte diese Entdeckung bereits gemacht und publicirt: »En faisant réagir du »potassium sur l'essence de moutarde, j'espérais enlever le cya»nogène ainsi qu'une partie de soufre et mettre l'essence d'ail »en liberté. Mes prévisions se sont entièrement réalisés. — »C'est une jolie expérience de cours.«

Wenn man von der Formel des Senföls die des Knoblauchöls abzieht, so bleibt Schwefel und Cyan in dem Verhältnifs zurück,

dafs sich durch Kalium auf der einen Seite Schwefelcyankalium, auf der andern Cyankalium bilden müfste. Das Knoblauchöl $C_6 H_5 S$ enthält 66,31 pC. Kohlenstoff.

Die Beweise, welche nun Hr. Gerhardt anführt, dafs ihm die Ueberführung des Senföls in Knoblauchöl wirklich gelungen sey, schienen ihm unwiderstehlich. Der eine Beweis besteht darin, dafs das Product der Destillation des Senföls über Kalium nicht 66,31 pC., sondern nur 58,8 pC. Kohlenstoff geliefert hat (von einer Schwefelbestimmung war gar keine Rede), sodann dafs der Rückstand weder Schwefelkalium, noch Cyankalium enthalte.

Die Entdeckung der Verwandlung des Senföls in Knoblauchöl ist, wie man sieht, überraschend einfach, bis auf den Beweis, den das Geruchsorgan des Hrn. Gerhardt liefert, sprechen alle andern dagegen, was bedeuten aber solche Beweise, wenn es sich um die Bewahrheitung einer der wichtigsten chemischen Thatsachen handelt!

Kürzlich hat Hr. Wertheim seine Versuche über die Verwandlung des Knoblauchöls in Senföl und über die des Senföls in Knoblauchöl den Chemikern vorgelegt, sie reichen hin, um den wahren Werth der Versuche des Hrn. Gerhardt festzustellen.

Man wird mich entschuldigen, wenn ich diese langen Betrachtungen damit schliefse, denn mir fehlen die Worte, um meine ganze Indignation über das Verfahren, was sich Hr. Gerhardt gegen Hrn. Berzelius (Comptes rendus complets, concis et sérieux Febr. p. 64) erlaubt hat, auszudrücken.

Hrn. Gerhardt's Verfahren hat in den letzten Jahren auf mich immer den Eindruck von dem eines Strafsenräubers gemacht, der von seinem Hinterhalte aus (den Comptes rendus sérieux et concis) die friedlichen Reisenden anfällt und sie ihres Eigenthums beraubt. Mit diesem Raube, mit ihren Kleidern und Kostbarkeiten geschmückt, schreitet er frech durch die Strafsen

einher, aber sein Handwerk soll nicht länger dauern. Ich werde in dem zweiten Artikel seine Theorien besprechen und füge nur noch in der Anmerkung die Reclamation des Hrn. Prof. Mitscherlich in Berlin bei, die einen Vorgeschmack für seine (des Hrn. Gerhardt's) Eigenthumsrechte auf das, was werthvoll darin ist, geben wird*).

Ueber Weingährung.

In dem ersten Hefte des sechsunddreifsigsten Bandes von Erdmann's und Marchand's Journal für praktische Chemie S. 45 findet sich folgende Notiz „über Untergährung des Weins;" von Dr. Schubert in Würzburg: »Babo machte nach den Verhandlungen deutscher Wein- und Obstproducenten zu Trier 1843 die Mittheilung, dafs er seit 1841 sich dieses Verfahrens (der Untergährung) mit gutem Erfolge bei Rothweinen bedient habe und derselbe auch bei weifsen Weinen zu erwarten sey.«

„Ich nahm mir vor, ebenfalls in dieser Absicht einen Versuch anzustellen; denn verdienen auch bei solchen praktischen Gegenständen Versuche in gröfserem Mafsstabe unstreitig den Vorzug vor mikrochemischen, so verlieren doch Babo's Ver-

*) Hr. Gerhardt wirft mir vor, ihm die Idee der Elimination der Wasseratome und des Beharrens der andern in ihrer ursprünglichen Stellung genommen zu haben, allein ich habe diese schon 1834 in Pogg. Annal. Bd. XXXI und ausführlich an vielen Stellen meines Handbuchs, namentlich S. 269 3. Ausgabe 1837 auseinander gesetzt. Ich würde Ihnen sehr verbunden seyn, wenn Sie diese Berichtigung den Lesern der Annal. de Chimie, denen sie sollte unbekannt bleiben können, zur Kenntnifs bringen wollten. (Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Mitscherlich an Hrn. Dumas; Annal. de chimie T. XV S. 506).

suche dadurch an Beweiskraft, dafs sie nicht *vergleichend* angestellt worden sind."

„Ich überliefs eine Partie Most von 1844er weifsen Trauben im November bei einer 8° C. wenig übersteigenden Temperatur der Gährung in einem offnen, flachen Glase, worin sich die Höhe der Flüssigkeit zum Durchmesser der Oberfläche ungefähr verhielt wie 5 : 7. Eine gleiche Quantität desselben Mostes wurde in einer enghalsigen Flasche, aber unter sonst ganz denselben Verhältnissen, zu gleicher Zeit der Gährung überlassen."

„Die desoxydirende Wirkung des Pflanzeneiweifses auf die übrigen Bestandtheile des Weins bei beschränktem Luftzutritte ergab sich sehr auffallend schon aus der Vergleichung der Farbe beider Proben. Der Most im enghalsigen Gefäfse hatte wie gewöhnlich seine röthlich-braune Farbe in ein äufserst blasses Gelb verwandelt. Der im offenen Gefäfse dagegen hatte durchaus keine Aehnlichkeit mit Wein, sondern eine vollkommene Bierfarbe, auch hatte sich im offenen Gefäfse mehr Hefe : 1,100 pC., im theilweise geschlossenen nur 1,050 abgelagert. Als ich aber nach vollendeter Gährung den Wein im offenen Gefäfse filtrirt hatte, fand ich beim Versuchen desselben, dafs er auch fast gar keinen geistigen Geschmack mehr besafs, sondern so schal im Vergleich mit dem andern war, dafs ich die Destillation als überflüssig unterliefs. Diefs überraschte mich um so weniger, als das Volumen der Flüssigkeit überhaupt 30 pC. durch Verdunstung verloren hatte, die im geschlossenen Gefäfse dagegen etwa 2, obgleich die Gährung bei ersterem in 18, bei letzterem erst in 50 Tagen vollendet war."

„Im December stellte ich bei noch mehr anhaltender Kälte einen Versuch mit Most aus schwarzen Trauben an. Obgleich dieser im Ganzen ein besseres Product lieferte, so trübte sich doch der erhaltene rothe Wein im Mai sehr stark und ist dem Sauerwerden nahe."

„Ein Weinproducent aus der hiesigen Gegend sagte mir, dafs

er schon vor vielen Jahren einmal einen ähnlichen Versuch mit so schlechtem Erfolge angestellt habe, dafs er einen zweiten unterliefs."

„Uebrigens hatte bei meinem ersteren Versuche der Wein im offenen Gefäfse noch durchaus nicht alle stickstoffhaltige Substanz abgelagert, sondern setzte nachher in einem verschlossenen Gefäfse noch in wenig Wochen grofse Mengen davon ab."

„Es bleibt nur zu wünschen übrig, dafs künftige Versuche im Grofsen auch jederzeit vergleichend angestellt werden möchten."

Zu diesem kommt in dem Baierischen Landboten vom 30. November von München der folgende Artikel: „Als man einmal zu letzterem (zu *Versuchen*) schritt, erwies es sich gar schnell, dafs Liebig nur allzuoft seiner Kunst, geistreich zu syllogisiren, über Gebühr die Zügel liefs und mit seiner chemischen *Phantasie* allzu kühn über die chemische *Erfahrung* hinwegsetzte. »Bier ist kein Nahrungsmittel«, behauptete er u. a., und, wie die Wissenschaft, widerlegte ihn sofort die tägliche Erfahrung unseres vaterländischen Lebens. Nun stellte er aber auch über das zweite und edlere unserer Nationalgetränke, den Wein und dessen Bereitung, einen die bisherige, fast 1000jährige Praxis mit Einem Stofse vernichtenden, durch die geistreichste Wahrscheinlichkeit männiglich blendenden, und darum für fast unantastbar gehaltenen Satz auf. Es erhob sich aber sofort ein tüchtiger Kämpe und schlug Liebig mit der unwiderstehlichen Waffe der Erfahrung auch aus diesem Felde. Dafs das objectum litis ein vaterländisches Wirthschaftsproduct, noch mehr aber, dafs auch der Triumphator ein baierischer Mitbürger ist: bewog uns überhaupt, gegenwärtiges Thema in diesem Blatte zu berühren und unsere Leser in Folgendem bekannt damit zu machen. Liebig nämlich folgerte: wenn der Wein, wie die Bierwürze in Baiern in weiten offenen Gefäfsen und in einem Raume, dessen Temperatur 8 — 10° C. nicht übersteigt, der Gährung überlassen würde, statt, wie seit uralter Zeit, unter

Absperrung der Luft und in wärmeren Räumen, müsse er in kürzester Zeit die nämliche Reife und Güte erhalten, die er sonst erst nach jahrelangem Lagern erziele. Der königl. Kellermeister Oppmann in Würzburg nun hat die gründlichste und von den sachverständigsten Autoritäten überwachten und bescheinigten Versuche angestellt und aus demselben Moste sowohl nach der alten, als nach Liebig's Methode Wein gezogen, woraus sich in jedem Anbetrachte die völlige Nichthaltigkeit der Liebig'schen Hypothese und der überwiegende Vorzug des nach älterer Weise gewonnenen Products ergab. Ja das nach Liebig erzielte hielt in Hinsicht auf Zucker, Aroma und Geist nicht entfernt den Vergleich mit dem andern aus. Indem wir dieses mittheilen, freut es uns, von einem unserer Vaterlandsgenossen in so tüchtiger, sachverständiger und weit über die wissenschaftlichen Anforderungen seines Standes reichenden Weise, wie diefs insonderheit im letzten Hefte von Dingler's polytechnischem Journal geschah, eine chemische Fabel widerlegt zu sehen, die *in verba magistri* einen Augenblick lang durch ganz Deutschland geglaubt wurde."

Ich halte es für gut, in dem Interesse der Weinproducenten einige Worte hierüber zu sagen. Gewifs ist nicht zu läugnen, dafs die Fabrikation der Weine in der neueren Zeit die gröfsten Fortschritte gemacht hat, man producirt jetzt sehr edle Weine in Gegenden, wo man sonst nur ganz mittelmäfsige erzielte und in der Wahl der Traubensorten, die für das jedem Orte eigenthümliche Klima passen, in Beziehung auf die Kultur der Reben, auf Sorgfalt beim Lesen und Auslesen der Trauben, hat man das Aufserordentliche geleistet, aber damit glaubt man auch alles Erdenkliche gethan zu haben. Den mit so grofsem Aufwand und Opfern gewonnenen Most wirft man, wie seit tausend Jahren geschieht, in ein Fafs und überläfst ihn seinem Schicksal. Während alle anderen Bedingungen zur Production eines guten Weins mit der gröfsten Sorgfalt erwogen und in Betracht genommen

worden sind, hat der chemische Procefs, durch welchen das von der Kultur veredelte Product zu Wein wird, nicht die allergeringste Verbesserung erhalten, obwohl jeder sich selbst gesteht, dafs die Art der Gährung den allergröfsten Einflufs auf die Güte und Stärke des Weins äufsert. Ich habe darauf aufmerksam gemacht, dafs auch der Gährungsprozefs einer Verbesserung fähig ist und die Weinproducenten zu veranlassen gesucht, die Untergährmethode, welche beim Bier so entschieden günstige Resultate giebt, auf die Gährung des Weins anzuwenden. Bei Entscheidung über eine so wichtige Frage, welche den Capitalbesitz um Hunderttausende zu erhöhen fähig ist, handelt es sich nicht darum, ob dem Hrn. Kellermeister Oppmann in Würzburg, oder Hrn. Dr. Schubert in Würzburg, ein Versuch nach dieser Methode gelungen ist oder nicht, sondern darum, ob das Princip der Untergährmethode richtig erkannt und ermittelt ist. Wenn diefs geschehen, wenn also die Weinproducenten zu den Bierbrauern in die Lehre gegangen sind, wenn sie sich mit allen Bedingungen auf's genauste bekannt gemacht haben, die sich bei der Untergährung des Biers vereinigen müssen, um ein gutes Bier zu erzielen, dann erst kann daran gedacht werden, mit Erfolg Versuche an Weinmost zu machen. Es mufs ermittelt werden, in wie weit diese Bedingungen, Zutritt von Luft, Temperatur, Gröfse der Gefäfse etc., auf den Weinmost anwendbar sind oder nicht, sie müssen auf das mannichfaltigste abgeändert werden, um zuletzt zu einer sicheren und zuverlässigen Methode, die wir noch gar nicht haben, zu gelangen. Durch so lüderliche und ohne alle Kenntnisse angestellte Versuche, wie die der Hrn. Schubert und Oppmann, dürfen sich verständigere Weinproducenten nicht abhalten lassen, in ihren Bemühungen, auch nach dieser Richtung hin Fortschritte zu machen, zu beharren. Ist es nicht ganz abgeschmackt, wenn Hr. Dr. Schubert sagt, dafs sein Wein, der in offenen Gefäfsen gegohren habe, 30 pC., nahe $\frac{1}{3}$, durch Verdunstung verloren habe,

als ob der Wein dem Princip nach bei dieser Art von Gährung überhaupt durch Verdunstung verlieren müsse! Wenn Hr. Dr. Schubert den allerbesten Leistenwein um ein drittel seines Volums an der Luft hätte verdampfen lassen, so wäre sicher kein Wein mehr, sondern ein schaler, schlecht- und übelschmeckender Rückstand geblieben. Ganz abgesehen davon, dafs bei 8° Reaum. eine wasser- und weingeisthaltige Flüssigkeit von der Stärke des gewöhnlichen Weins, an der Luft stehend, in 18 Tagen, ohne einen Blasbalg zu Hülfe zu nehmen, um 30 pC. ihres Volumens nicht abnehmen kann — warum hatte er denn nicht die Vorsicht gebraucht, sein (sieben Zoll weites und fünf Zoll hohes?) Gährgefäfschen (ich sage *Gährgefäfschen*, weil der Gegenversuch mit einem *gleichen Volumen Most* in einer Flasche mit engem Hals angestellt wurde) mit einem Stückchen Papier zu bedecken, was den Austausch der Luft und Kohlensäure vollkommen gestattet und die starke Verdunstung gehindert haben würde? Ein Umstand geht für die Anhänger der neuen Methode aus seinem Versuche hervor, der nicht hoch genug angeschlagen werden kann : dafs der Most nämlich bei 8° R. auch bei der schlechtesten Behandlung nicht sauer wird. Wäre der Most des Hrn. Dr. Schubert sauer geworden, wie glücklich würde er sich geschätzt haben, auch dieses gegen die Untergährmethode anführen zu können! Aber er ist nicht sauer geworden. Diefs wird andern im Voraus bei Anstellung ihrer Versuche Beruhigung gewähren, denn es ist diefs das *Einzige*, was bei sehr schwachen Weinen zu fürchten ist. Ich möchte wissen, zu welchen Schlüssen Hr. Dr. Schubert gekommen wäre, wenn er eine Maas Bierwürze von einem Würzburger Bierbrauer, nach der Untergähr- und Obergährmethode vergleichungsweise hätte gähren lassen, ich zweifle kaum daran, dafs so wie er verfuhr, er gefunden haben würde, dafs die hundertjährige Praxis der baierischen Brauer ein wahrer Unsinn ist, weil ihm anstatt Bier nur ein weingeistarmer, schaler und schlechtschmeckender Rückstand

bleiben konnte. Hier in Giefsen, und an vielen Orten im Grofsherzogthum Hessen, sind vor etwa neun Jahren viele hundert Fässer Bier, nach der baierischen Methode gebraut, sauer geworden, weil den Brauern damals eine vollkommene Kenntnifs des Verfahrens abging, keiner hat trotz dieser grofsen Verluste nur einen Moment daran gezweifelt, dafs die Methode hieran ganz unschuldig sey.

Der baierische Landbote ist ganz im Irrthum, wenn er glaubt, dafs Urtheil, Verstand, Scharfsinn und Nachdenken dazu gehöre, um Versuche zu machen *welche nicht gelingen*, dazu gehört ganz das Gegentheil, es kann defshalb nicht auffallen, wenn er ein Triumphgeschrei darüber erhebt, dafs Hrn. Oppmann wirklich die Fähigkeit abgeht, einen Versuch nach den Regeln der Naturforschung zu machen und die baierischen Mitbürger des Hrn. Oppmann haben wahrlich nicht Ursache, auf diesen Triumphator stolz zu seyn, obgleich er sich von sachverständigen Autoritäten einen Schein darüber geben liefs. Alles diefs ist bemitleidenswürdig und ein trauriges Zeichen des Standpunktes, auf dem diese sachverständigen Autoritäten stehen.

Die gegenwärtig vor Allem Andern zu lösende Aufgabe ist, die Bedingungen auszumitteln, welche das Princip vorschreibt, und keineswegs in den Tag hinein Versuche zu machen. Jedermann weifs, wie ein Schuh vom Schuhmacher und ein Rock vom Schneider gemacht wird, und doch glaube ich, dafs weder Hr. Oppmann noch Hr. Dr. Schubert im Stande sind, einen Pantoffel oder eine Unterjacke zu Wege zu bringen. Wie konnten beide, ohne eine Vorstellung von dem zum Gelingen nothwendigen und noch nicht ausgemittelten Erfordernissen mitzubringen, vernünftiger Weise einen Erfolg erwarten! Was ihre Versuche auf's Schlagendste beweisen, ist nicht die Falschheit und Unrichtigkeit des Principes, sondern dafs man es nicht so machen dürfe, wie sie es gemacht haben. Diefs ist freilich für Andere auch schon ein Gewinn. Ja ich glaube, dafs sie mit

dem Wein nicht fertig würden, selbst wenn ich ihnen eine Methode wie beim Schuhmachen, was ich nicht gethan habe, in die Hand gegeben hätte. Man kann, wenn man genau nach Recepten arbeitet, sagen, dafs die Vorschrift gut oder nicht gut ist, aber wenn ein Mann, der von der Arzneikunde nichts versteht, sich selbst einen Trank braut, kann er, wenn die Wirkung seiner Erwartung nicht entspricht, die Wissenschaft defshalb anklagen? Ich bin von vielen Weinproducenten aufgefordert worden, mich selbst an Ort und Stelle mit den zur Auffindung *der noch fehlenden Methode* nöthigen Versuchen zu beschäftigen, sie boten mir alle Hülfsmittel mit Bereitwilligkeit an, ich habe diefs abgelehnt, weil es mir gar nicht darum zu thun ist, einzelnen Besitzern ihren Wein zu verbessern, und weil ich glaubte voraussetzen zu dürfen, dafs sie selbst die nöthigen Kenntnisse dazu hätten. Ich sehe aber ein wie selten die Männer sind, welche zu einer solchen Aufgabe die gehörige Unbefangenheit, den guten Willen und die geistigen Mittel besitzen. Der Einsender des Münchner Artikels, dem Styl nach Hr. Hofrath Buchner in München, in dem Baierischen Landboten *freut* sich, dafs meine Vorschläge und Ermunterungen in den Händen des Hrn. Oppmann zu Nichts geführt haben, er hätte darüber im Interesse der Weinproducenten und der Liebhaber des edelsten Gewächses *weinen* sollen.

Zu guter Letzt stellt sich am Ende seines Artikels auf der 47. Seite des Journals von Erdmann und Marchand Hr. Dr. Schubert in einer neuen Methode der Darstellung der Buttersäure ein für die Chemiker genügendes Zeugnifs seines wissenschaftlichen Standpunktes aus, sie besteht darin, dafs man gekochte Kartoffeln oder Stärkekleister mit Fleisch 5 — 6 Tage stehen lassen soll. Wie die Redaktion eines so geachteten Journals eine solche handgreifliche Unwahrheit abdrucken konnte, verstehe ich nicht. Man kann nach diesem Verfahren faulendes Fleisch, aber keine Buttersäure erhalten.

Ueber die Abwesenheit der kohlensauren Alkalien im Blute;

von *Justus Liebig.*

Die Nahrung der fleischfressenden Thiere enthält bekanntlich nur phosphorsaure Alkalien, und die Abwesenheit der kohlensauren Alkalien in ihrem Blute bedarf kaum besonderer Beweise. Ganz anders verhält es sich bei den pflanzenfressenden Thieren, die in ihrer Nahrung eine Menge pflanzensaurer Alkalien genieſsen, welche durch die Nieren aus dem Blute geschieden in dem Harne als kohlensaure Alkalien erscheinen.

Wenn die kohlensauren Alkalien zur Constitution ihres Blutes gehören, wenn durch sie z. B. die Aushauchung der Kohlensäure im Respirationsprocefs vermittelt wird, so müssen sie als Bestandtheile ihres Blutes nachweisbar seyn. Der folgende Versuch dürfte diese Frage zu entscheiden vermögen.

Wenn man 4 — 5 Pfund Ochsenblut, mit ihrem doppelten Volum Wasser gemischt, zum Sieden bringt und das Gerinnsel einer starken Pressung unterwirft, so erhält man nahe das gleiche Gewicht des Blutes einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Wenn das Blut kohlensaure Alkalien enthält, so müssen sie in dieser Flüssigkeit gelöst seyn. Diese Flüssigkeit lieferte in einer Retorte, also bei Abschlufs der Luft abgedampft, ohngefähr 40 Kubikcentimeter eines dicken grünlichbraunen Syrups, der wie die verdünnte Flüssigkeit, aus der er erhalten worden war, sehr stark alkalisch reagirte, ich habe die Hälfte dieser concentrirten Flüssigkeit in einer graduirten Röhre mit kohlensaurem Gas zusammengebracht und 24 Stunden stehen lassen. Nach dieser Zeit waren von dem Gase das dreifache Volum von dem der Flüssigkeit verschwunden. Wenn die Fähigkeit der Flüssigkeit, ihr dreifaches Volum Kohlensäure zu absorbiren, von ihrem Ge-

halt an einfach kohlensaurem Natron und die Absorption selbst von dem Uebergang desselben in doppeltkohlensaures Natron herrührte, so war vollkommen gewifs, dafs die andere Hälfte der aus dem Blute erhaltenen alkalischen Flüssigkeit mit einer Säure zusammengebracht, wenigstens $^2/_3$ von dem Volum des absorbirten Gases an Kohlensäure entwickeln müfste.

In einer Glocke über Quecksilber mit Salzsäure zusammengebracht, mischte sich diese damit, ohne *alle Spur von Gasentwickelung.*

Hieraus ergiebt sich, was die Analyse der Blutaschen von Enderlin bereits gelehrt hat, dafs in der That das Blut des Ochsen keine nachweisbare Quantität kohlensaure Alkalien enthält.

Die nähere Untersuchung ergab, dafs die alkalische Reaction von phosphorsaurem Natron herrührte. Harnstoff und Zucker liefsen sich in dem Rückstande nicht nachweisen.

Baldriansäure und ein neuer Körper aus Käsestoff; von *Demselben.*

Wenn man gut ausgeprefsten, von anhängender Butter so gut wie möglich befreiten Käse, aus frischer oder geronnener Milch dargestellt, mit seinem gleichen Gewichte Kalihydrat (oder Kalilauge, die beim Erkalten krystallisiren würde), im Schmelzen erhält, bis sich neben Ammoniak Wasserstoffgas aus der schmelzenden Masse entwickelt, die Masse in heifsem Wasser löst, mit Essigsäure schwach übersättigt und die filtrirte Lösung erkalten läfst, so scheidet sich eine Masse von sehr feinen Nadeln ab,

welche in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser, dem man etwas kohlensaures Kali zusetzt und Fällung mit Essigsäure, erhält man diesen Körper rein weifs, in seidenglänzenden Nadeln. Nach einer vorläufigen Analyse, welche der Bestätigung bedarf, wird die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel : C_{16} N H_9 O_5 ausgedrückt. Der Körper, obwohl in Alkalien leicht löslich, verbindet sich mit Säuren. Die Mutterlauge, aus welcher dieser Körper auskrystallisirte, liefert bei weiterer Verdampfung eine reichliche Menge Leucin.

Wenn die geschmolzene Masse anstatt mit Essigsäure mit Weinsteinsäure übersättigt und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen wird, so erhält man ein sauer reagirendes Destillat; wird dieses mit Barytwasser gesättigt, zur Trockne gebracht und das trockne Barytsalz mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen, so erhält man eine farblose, ölige Säure und eine wässerige saure Flüssigkeit von dem Geruch und allen Eigenschaften der Baldriansäure. Das Leucin liefert für sich mit Kalihydrat geschmolzenes Ammoniak und Wasserstoffgas, im Rückstand bleibt baldriansaures Kali. Dem Auftreten der Baldriansäure scheint demnach beim Schmelzen des Kässtoffs mit Kali, die Bildung des Leucins voranzugehen. Bis auf ein Aequivalent Wasserstoff drückt die Formel des Leucins die Zusammensetzung eines Aethers aus, welcher aus 1 At. Cyansäure, 1 At. Amyloxyd und 2 Atomen Wasser besteht. Durch Einleiten von dem Dampf von Cyansäurehydrat in wasserfreies Fuselöl, erhält man eine feste krystallinische, in Wasser lösliche Substanz, welche leicht aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt und im Aeufsern die täuschendste Aehnlichkeit mit Leucin hat, von dem sie sich jedoch durch ihre Löslichkeit in Aether unterscheidet.

Bei längerem Schmelzen erhält man neben Baldriansäure eine reichliche Menge Buttersäure. Das mit der öligen Baldriansäure aus Käsestoff dargestellte Silbersalz hinterliefs nach dem

Verbrennen 51,62 Silber, wonach die Identität derselben mit der gewöhnlichen Baldriansäure nicht bezweifelt werden kann. Das rohe Destillat enthielt neben Baldriansäure eine flüchtige Substanz von dem Geruche der menschlichen Faeces, welche das Silber aus salpetersaurem Silberoxyd reducirte, sie enthielt aber keine Ameisensäure, aus der alkalischen Lauge krystallisirte vor der Uebersättigung mit Weinsäure eine Menge oxalsaures Kali.

Protid und Erytroprotid — mit welchen Namen Hr. Mulder zwei schmierige syrupartige Körper bezeichnet, die er bei der Einwirkung des Kalis auf Eiweifs erhielt — habe ich bei der Behandlung des Käsestoffs mit Alkali nicht wahrgenommen, glaube auch nicht, dafs sie jemals wieder von ihm selbst oder von irgend einem andern Chemiker von derselben Zusammensetzung, die er davon angiebt, erhalten werden, indem beide nichts anderes als Gemenge von Zwischenproducten sind, die nach der Temperatur, der Dauer der Einwirkung des Alkalis, der Concentration desselben wechseln müssen.

Ueber das Proteïnbioxyd.

Bringt man nach Bouchardat feuchtes Fibrin in Wasser dem man ½ tausendtel Salzsäure zugesetzt hat, so wird das Fibrin sehr schnell gallertartig, bei längerer Einwirkung erhält man eine Auflösung, welche durch eine geringe Menge fettiger Substanz getrübt erscheint. Den in verdünnter Salzsäure löslichen Theil bezeichnet Hr. Bouchardat mit Albuminose, den unlöslichen mit Epidermose.

Nach den Angaben von Mulder *) ist dieser Versuch von

*) Diese Annalen Bd. XLVII S. 322.

Hrn. v. Baumhauer wiederholt worden. Die Auflösung des Fibrins, mit verdünnter Salzsäure dargestellt, wurde in Baumhauer's Versuch durch kohlensaures Ammoniak gefällt und mit Alkohol ausgezogen; der getrocknete Niederschlag lieferte bei der Analyse :

	I.	II.
Kohlenstoff	53,64	55,62
Wasserstoff	6,88	6,73
Stickstoff	15,88	—
Sauerstoff	23,64	—

Hr. Mulder schliefst hieraus : „dafs die Albuminose eben„falls ein Oxydationsproduct des Proteïns sey, das ohne Zweifel „aus der mittelst Salzsäure entstandenen und hernach aufgelösten „Materie durch den Sauerstoff der Luft gebildet wurde. Es ist „Proteïnbioxyd : C_{40} H_{62} N_{10} O_{14}."

Wir sind in der neueren Zeit mit so vielerlei Materien bereichert worden, welche, obwohl in ihren Eigenschaften höchst verschieden, den Analysen nach, als Proteïnoxyde angesehen werden müssen, dafs ich sehr begierig war, mich selbst von der Existenz von einem derselben zu überzeugen. Ich habe gefunden, dafs wenn unter Proteïnbioxyd ein Körper zu verstehen ist, der keinen Schwefel enthält, dafs die von Baumhauer untersuchte Substanz zu der Klasse von Proteïnoxyden nicht gerechnet werden kann, da der ganze, im Fibrin enthaltene Schwefelgehalt in diesem Körper unverändert enthalten ist.

Zuvörderst habe ich beobachtet, dafs die Luft und ihr Sauerstoffgehalt keinen Antheil an der Auflösung des Fibrins in Salzsäure hat. Läfst man das feuchte Fibrin in verdünnter Salzsäure gallertartig aufquellen, verdünnt mit vielem Wasser und filtrirt sodann (vorher also, ehe die Auflösung erfolgt ist) die Flüssigkeit ab, so läfst sich darin Kalk und Phosphorsäure nachweisen. Wird die Flüssigkeit länger und stärker erwärmt, so dafs eine Auflösung erfolgt und ein Theil dieser Flüssigkeit ge-

nommen und mit überschüssigem Kali zum Sieden erhitzt, so erhält man bei der Neutralisation mit Essigsäure eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff; ein Tropfen essigsaures Bleioxyd bringt darin einen schwarzen Niederschlag hervor.

Bei der Auflösung des Fibrins in verdünnter Salzsäure von der angegebenen Stärke, bleibt demnach der Schwefel mit den übrigen Elementen des Fibrins in Verbindung. Wird die Auflösung des Fibrins in Salzsäure (die Albuminose von Bouchardat) mit Kochsalz-, Glaubersalz- oder Salpeterlösung vermischt, so gerinnt sie zu einer käse- oder eiweifsartigen Masse, welche mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgewaschen werden kann. Die durchlaufende kochsalzhaltige Flüssigkeit enthält jetzt keine nachweisbare Spuren von Kalk oder Phosphorsäure mehr, beide sind in dem Niederschlage enthalten, sie enthält keine Oxydationsstufe des Schwefels und giebt, mit Kalilauge gekocht, keine Reaction auf Schwefelkalium. Die Albuminose Bouchardat's soll aber nach Mulder Proteïnbioxyd seyn. Als Proteïnbioxyd dürfte der Niederschlag keinen phosphorsauren Kalk und keinen Schwefel enthalten; aber in Kalilauge gelöst und damit gekocht, erhält man bei Zusatz von Bleisalzen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei; Säuren bringen darin eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff hervor.

Dieser Körper ist demnach kein Proteïnbioxyd.

J. L.

Ueber den Schwefelgehalt des stickstoffhaltigen Bestandtheils der Erbsen.

In seinem Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie S. 307 sagt Mulder: „Nach Rochleder sind Legumin und

„Caseïn nahe verwandt und unterscheiden sich nur durch die „Reaction mit Essigsäure. Seine Analysen sind übrigens mit „aus Legumin dargestellten Proteïn und nicht dem Legumin selbst „angestellt. Rochleder hat nämlich Legumin mit concentrirter „Kalilauge gelöst, filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Es kann „also kein Legumin mehr seyn, sondern schwefelfreies Proteïn, „verunreinigt durch eine Substanz, welche den Stickstoff- und „Kohlenstoffgehalt um fast ein Procent erniedrigt. Die Zusam-„mensetzung des Legumins ist also unbekannt.

„Nach Rochleder soll Legumin eine gewisse Menge einer „in Kali und Ammoniak unauflöslichen Materie, aufserdem Schwefel „enthalten. Letzteres ist übrigens für Legumin aus Mandeln und „Erbsen nicht richtig, es ist kein freier Schwefel darin vorhanden."

Wenn man Legumin, mit Hrn. Dumas und Cahours, den stickstoffhaltigen Körper nennt, den diese Chemiker aus Mandeln dargestellt haben, so unterscheidet sich dieser von der Substanz aus den Bohnen, welche Rochleder untersuchte, nicht nur in so fern, dafs der erstere in Essigsäure löslich ist, der andere hingegen nicht, sondern auch dadurch, dafs der Stoff aus Mandeln 18 pC., während der aus Bohnen und Erbsen nur 15,78 pC. Stickstoff enthält. Bringt man Fibrin, Albumin oder Caseïn, so wie Mulder angiebt, in mäfsig starker Kalilauge in Auflösung, so wird nicht, wie Mulder glaubt, schwefelfreies Proteïn beim Neutralisiren mit Essigsäure gefällt. Ich habe gefunden, dafs diese Auflösung mit einer Auflösung mit Bleizucker vermischt, sich nicht im mindesten schwärzt, also kein Schwefelkalium enthält, und dafs Essigsäure keinen Schwefelwasserstoff entwickelt. Wird der durch Essigsäure erhaltene, weifse Niederschlag ausgewaschen und in Kalilauge gelöst zum Sieden gebracht, so bringt der Zusatz von einem Tropfen Bleizucker eine durch Schwefelblei dintenschwarz gefärbte Flüssigkeit hervor. Der Niederschlag ist demnach nicht Proteïn. Aus diesem Verhalten kann demnach keineswegs geschlossen

werden, dafs Rochleder schwefelsaures Proteïn seiner Analyse unterworfen habe.

Werden aufgequollene und feingeriebene Erbsen, die man mit ammoniakhaltigem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt hat, auf ein Filter gebracht und die ablaufende Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt, der erhaltene Niederschlag in Kalilauge gelöst und damit gekocht, so erhält man alsdann beim Uebersättigen mit einer Säure eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bleisalze bedingen in dieser alkalischen Auflösung eine Fällung von Schwefelblei.

Der stickstoffhaltige Bestandtheil der Erbsen, den ich mit Pflanzencaseïn bezeichnete, ist demnach nicht, wie Mulder behauptet, Schwefelfrei. Dafs er in seiner Zusammensetzung nicht abweicht von den andern stickstoff- und schwefelhaltigen Pflanzenstoffen, geht schon daraus hervor, dafs die Erbsen alles enthalten, um die Blutbildung und damit das Leben der Thiere zu unterhalten. Wäre der stickstoffhaltige Bestandtheil derselben schwefelfrei, so könnte sich aus ihm kein schwefelhaltiges Blutfibrin und Albumin bilden. Ich halte überhaupt dafür, dafs die Bildungsweise des Proteïns einer neuen und gründlicheren Untersuchung bedarf, bis jetzt ist mir die Darstellung einer schwefelfreien Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des sogenannten Proteïns nach den Angaben von Mulder nicht gelungen.

Möchte es Hrn. Mulder gefallen, sein Verfahren recht umständlich zu beschreiben *). *J. L.*

*) Hr. Dr. Laskowski, welcher sich in dem hiesigen Laboratorium mit den Producten der Entschwefelung des Caseïns, Albumins und Fibrins durch kaustisches Kali beschäftigt, hat bis jetzt mit jedem der durch Neutralisation mit Essigsäure entstehenden Niederschlage, selbst nachdem die alkalische Auflösung stundenlang im Sieden erhalten war, nach dem Schmelzen mit trocknem Aetzkali und dem Neutralisiren mit einer Säure Schwefelwasserstoff erhalten. Diefs geschah sogar mit solchen

Lebhafte Reduction der Chromsäure mittelst Ammoniakgas, Alkoholdunst u. s. w.;

von Prof. *Böttger.*

(Aus dem nächstens erscheinenden dritten Hefte meiner „Beiträge zur Physik und Chemie.“)

Bringt man die nach Warrington's Angabe dargestellte krystallisirte Chromsäure, behufs ihrer vollkommenen Austrocknung, auf eine mit einer Glasglocke überdeckte mattgebrannte Thon- oder Ziegelplatte, so erlangt sie in diesem wasserfreien Zustande die Eigenschaft, durch plötzlich daraufgeleitetes, mittelst Aetzkali entwässertes Ammoniakgas (ähnlich dem chromsauren Chromchlorid) augenblicklich *glühend* und *reducirt* zu werden, so zwar, dafs als gasförmiges Product Stickgas und Wasserdampf, und als Rückstand schön grün aussehendes Chromoxyd auftritt. Bei Anstellung dieses interessanten Versuchs verfahre ich folgendermafsen. Ich befestige eine kleine, mit 2 Theilen fein gepulvertem gebrannten Kalk und 1 Theil Salmiak bis zur Hälfte gefüllte Glasretorte in einem Retortenhalter, füge eine 3 — 4 Zoll lange, mit einigen festen Aetzkalistücken gefüllte, in eine feine, nach abwärts gebogene Spitze sich mündende Glasröhre luftdicht an und erhitze die Retorte durch Unterstellen

---

Niederschlägen, welche beim Kochen in Aetzkalilauge und Zusatz von einem Tropfen Bleizuckerlösung keinen Schwefelgehalt mehr zu erkennen geben und unter diesen ein in Alkohol lösliches Product, welches zu den letzten gehört, die sich unter diesen Umständen bilden. Es dürfte wohl von Interesse seyn, darauf hinzuweisen, dafs das *Käseoxyd* von Prout nicht das Leucin von Mulder Schwefel enthält, wovon ich mich selbst durch einen Versuch mit einer kleinen Quantität dieses Körpers überzeugte, welche ich der Güte des Hrn. Walter Crum verdanke. *J. L.*

einer einfachen Weingeistlampe. Sobald alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben und das sich entwickelnde Gas rein erscheint, leite ich den etwas lebhaft unterhaltenen Gasstrom direct auf die in einem Uhrgläschen oder in einem abgekürzten Reagensglase befindliche Chromsäure, worauf diese augenblicklich *sehr lebhaft zu glühen* beginnt, sich theilweise desoxydirt und ein prachtvoll grün aussehendes Chromoxyd zurückläfst.

Diese durch Ammoniak bewirkte, mit Feuererscheinung begleitete Reduction der vollkommen entwässerten Chromsäure hat, wie man sieht, viel Aehnlichkeit mit denjenigen interessanten Zersetzungserscheinungen, auf welche ich bereits schon vor Jahren *) die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt habe, und die ich seitdem bei meinen Vorlesungen über Chemie in so mannigfach abgeänderter Form hervorzurufen pflege, dafs hier eine kurze Andeutung derselben gewifs manchem meiner Collegen erwünscht seyn dürfte. An der unten citirten Stelle wird man mitgetheilt finden, dafs die vollkommen entwässerte Chromsäure in einer Atmosphäre von Alkoholdunst, sowie von mit Schwefelkohlenstoff gemischten Alkohol, sich unter heftigem Erglühen desoxydirt und in dem einen Falle den Alkohol bestimmt, sich theilweis in ein aldehydhaltiges, und in dem anderen Falle sich theilweis in ein mercaptanhaltiges Fluidum zu verwandeln. Will man nun dieses Erglühen der, durch jene Dämpfe ihres Sauerstoffs zum Theil beraubten, Chromsäure dazu benutzen, um die hierbei gleichzeitig auftretenden gasartigen Zersetzungsproducte der in Anwendung gebrachten Flüssigkeiten in etwas gröfseren Quantitäten aufzufangen und zu sammeln, so thut man gut, sich dazu meines bereits im I. Hefte meiner Beiträge zur Physik und Chemie auf S. 112 beschriebenen und abgebildeten sogenannten Aethersäureapparats zu bedienen. Zu dem Ende fülle man eine

*) Vergl. Annal. Bd. XXXVII S. 117 oder meine Beiträge zur Physiologie und Chemie Heft II S. 83.

gewöhnliche einfache Weingeistlampe mit Brennspiritus, schneide das aus ihr hervorragende Ende des langfaserigen Asbestdochtes, etwa ¼ Zoll oberhalb des Dochthalters, quer durch, spreize es hier etwas aus, benetze ihn an diesem obersten Punkte mit wenigen Tropfen *absoluten Alkohols* und lege endlich möglichst schnell von der mehrfach erwähnten *wasserfreien krystallisirten Chromsäure*, etwa eine Messerspitze voll, darauf. In demselben Momente sieht man den Alkohol *flammend sich entzünden* und *die Chromsäure unter Reduction zu Chromoxyd in's heftigste Weifsglühen* gerathen. Bläst man jetzt die Alkoholflamme vorsichtig aus, so *führt* das neugebildete *Chromoxyd*, durch den unausgesetzt verdampfenden Alkohol, gleich einem Platinschwamme (jedoch, wie es scheint, in einem noch weit stärkeren Grade) *fort zu glühen*, und zwar so lange, bis aller Weingeist verdampft und in die bekannte aldehydhaltige Flüssigkeit übergeführt ist. Man erhält sonach auf diese Weise eine Davy'sche Glühlampe, die gar nichts zu wünschen übrig läfst. Wendet man zu diesem Versuche statt des Weingeistes, einen mit Schwefelkohlenstoff versetzten Alkohol an, so ist es ein Leichtes, unter Mitanwendung *einiger* der vorhin erwähnten Aethersäureapparate schon innerhalb weniger Tage eine nicht unbedeutende Menge eines nach Mercaptan riechenden Fluidums zu gewinnen. Unterwirft man andere leicht verdampfende, flüchtige Flüssigkeiten, z. B. rectificirtes Terpentinöl, Salpeteräther, Steinöl, Essigäther u. dergl. derselben Procedur, so erhält man, gerade wie bei Anwendung eines Platinschwamms (statt des Chromoxyds), die verschiedenartigsten Zersetzungsproducte, auf die ich ebenfalls schon im I. Hefte meiner Beiträge auf S. 113 aufmerksam gemacht habe, Producte, die wohl verdienten, von denjenigen meiner Collegen, denen etwas mehr Zeit als mir zu Gebote steht, noch näher untersucht zu werden. Um hier nur eines Beispiels Erwähnung zu thun, so sollte man glauben, es werde wahrscheinlich bei der Dehydrogenation des rectificirten Terpentinöls

auf die vorhin erwähnte Weise *Naphthalin* gebildet werden, diefs ist jedoch nicht der Fall, sondern man erhält eine ganz eigenthümlich riechende wasserhelle *Flüssigkeit*, deren chemische Constitution mir zur Zeit noch unbekannt ist, sich aber völlig frei von Naphthalin erweist. Die genannten Versuche fordern, wie man sieht, recht dringend auf zu einer fernerweiten gründlichen Verfolgung dieses Gegenstandes, und ich zweifle nicht, dafs diese noch zu manchen interessanten Aufschlüssen führen wird. Hierbei erlaube ich mir noch, der erst neulich von Dr. Reinsch *) beobachteten, mit Vorerwähntem in einiger Beziehung stehenden Thatsachen, die sich auf das Erglühen des *Eisens*, *Kupfers*, *Messings* u. s. w. in Alkoholdunst beziehen, einer kurzen Erwähnung zu thun, sey es auch nur, um solche in einigen Punkten zu modificiren.

Wenn Hr. Reinsch nämlich der Ansicht ist, dafs genannte bis auf einen gewissen Punkt erhitzte Metalle, unter günstigen Verhältnissen, im Alkoholdunst erglühen und darin zu glühen fortfahren, so glaube ich, ist er im Irrthum. Meinen Beobachtungen zufolge darf nämlich nicht jenen *Metallen*, sondern nur einigen *Oxyden* derselben diese Eigenschaft zugeschrieben werden, wie diefs auch früherhin schon, wenn ich nicht irre, durch Döbereiner beim *Manganüberoxyd*, *Nickeloxyd* und *Kobaltoxyd* nachgewiesen worden ist. Ein Jeder, der die Versuche genau so, wie sie der Entdecker beschreibt, angestellt hat, wird gefunden haben, dafs es einer grofsen Ausdauer bedarf, sie wirklich gelingen zu sehen, und wenn es dann endlich gelingt, z. B. eine kleine Eisendrahtspirale im Glühen zu erhalten, so wird man bei näherer Prüfung, selbst schon mit unbewaffnetem Auge, sehen, dafs sie nur defshalb zu glühen fortfährt, weil ihre Oberfläche gänzlich metamorphosirt, d. h. in *rothes Oxyd* (sey

*) Vergl. Buchner's Repertor. f. Pharm. Bd. LXXXIX S. 353.

es dadurch, dafs man sich, wie Reinsch vorschreibt, eines kleinen Glascylinders zum Darüberhalten über die Flamme bedient hatte, oder dafs man durch Anblasen mit dem Munde die leckende Alkoholflamme der kleinen Drahtspirale bald näherte, bald von ihr entfernte) verwandelt worden ist. Eine Spirale, die man auf diese Weise durch längeren Gebrauch *oberflächlich* fast durchgehends in *Eisenoxyd* verwandelt hatte, wird in der That diese Erscheinung des Fortglühens in einer Atmosphäre von Alkoholdunst eben so schön zeigen, wie eine rein metallische Platindrahtspirale, wogegen eine *nicht mit Oxyd überkleidete* Eisenspirale *unter keiner Bedingung* im Glühen zu erhalten ist. Wie es sich mit *Messing* und *Kupfer* in dieser Beziehung verhält, weifs ich nicht, indem mir eigene Erfahrungen darüber abgehen, ich vermuthe jedoch, dafs auch diese Metalle sich ähnlich verhalten werden, wie das Eisen.

Neue, einfache Bereitungsweise der Chlorsäure; von *Demselben.*

Mit welchen Unannehmlichkeiten und anderweiten Umständen die Gewinnung selbst ganz geringer Mengen *Chlorsäure*, mittelst *Kieselfluorwasserstoffsäure*, verbunden ist, weifs Jeder, der diese Säure nur ein einziges Mal auf diese Weise darzustellen versucht hat. Ich bin daher bemüht gewesen, eine einfachere, mit weit weniger Umständen verknüpfte, und dabei sehr schnell zum Ziele führende Methode ausfindig zu machen, die im Ganzen genommen zwar etwas kostspieliger, in jeder andern Beziehung aber gewifs allen bisher bekannten und in Anwendung gebrachten Methoden vorzuziehen seyn dürfte. Es galt nämlich, statt der

Kieselfluorwasserstoffsäure, eine andere leicht zu gewinnende, oder bereits schon im Handel vorkommende Säure nutzbar zu machen, welche, vorzugsweise an *Natron* gebunden, mit dieser Base entweder eine in Wasser *unlösliche* oder *schwer lösliche* Verbindung eingehen möchte (da es jedenfalls rathsamer erscheint, zur Zerlegung eines chlorsauren Salzes, behufs der Gewinnung jener Säure, sich, statt des so schwer löslichen Kalisalzes, fortan des in Wasser leicht löslichen *Natronsalzes* zu bedienen). Hier liefs nun die Erfahrung im Voraus vermuthen, dafs unter allen Säuren wahrscheinlich die *Oxalsäure* dazu am geeignetsten seyn werde, da man von dem sauren oxalsauren Natron weifs, dafs es ein in Wasser *sehr schwer lösliches* Salz ist. In wie fern diese Vermuthung gegründet, ergiebt sich aus dem Folgenden und wird ohne Zweifel von Jedem, der nach dieser Methode die Chlorsäure darzustellen versucht, bestätigt werden. Das Verfahren selbst ist folgendes. Man bereite sich zuvörderst, durch Zersetzung von saurem weinsaurem Natron und chlorsaurem Kali, eine Lösung von *chlorsaurem Natron*, auf die Weise, dafs man 7 Gewichtstheile krystallisirtes, kohlensaures Natron und 7½ Gewichtstheile Weinsäure in 24 Theilen Wasser in der Siedhitze auflöst, und dann zu dieser siedend heifsen Lösung eine ebenfalls bis auf 80° R. erhitzte Lösung von 6 Gewichtstheilen chlorsauren Kalis in 16 Theilen Wasser unter Umrühren hinzuschüttet. Sobald diefs geschehen, nimmt man das Ganze vom Feuer, läfst, damit sich der gebildete Weinstein gehörig abscheide, vollständig erkalten, bringt es auf ein doppelt zusammengelegtes Papierfilter, setzt zu dem Filtrate eine, *höchstens bis auf* + 45° *R.* erhitzte gesättigte Lösung von Oxalsäure (aus 6 Gewichtstheilen Oxalsäure und 18 Theilen Wasser bestehend), rührt Alles tüchtig um, setzt das Gefäfs, zur besseren Abscheidung des gebildeten oxalsauren Natrons, in eine gewöhnliche, etwa aus käuflicher Salzsäure und unverwittertem Glaubersalz bereitete Kältemischung, und trennt dann das sich

vollständig und leicht absetzende oxalsaure Natron durch eine einfache Filtration. Die auf diese Weise resultirende Chlorsäure ist zwar noch nicht *absolut rein*, indefs zu den meisten chemischen und technischen Zwecken, z. B. zur Darstellung des in der Feuerwerkerei so sehr beliebten und geschätzten chlorsauren Baryts u. s. w. hinlänglich rein. Zur Gewinnung einer *chemisch reinen* und zugleich etwas *concentrirteren* Säure würde man, unter Vermeidung aller Temperaturerhöhung, jene erst noch mit *frisch gefälltem* kohlensaurem Baryt behandeln müssen, die Lösung hierauf über freiem Feuer möglichst abdampfen oder concentriren, und die dann in ganz kurzer Zeit sich bildenden grofsen, schönen Krystalle des Barytsalzes gepulvert in wenigem Wasser auflösen und mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure zerlegen.

Ueber Herba Patchouli;

von Dr. *Theodor Martius.*

Es ist wirklich auffallend, wie in der jüngsten Zeit eine Menge von Heilmitteln wieder in gröfsern Massen auf dem Markte erscheinen, welche früher in dem Handel vorkamen, aber dann mit einem Male verschwanden. Das Gesagte gilt auch von dem Herba Patchouly, Patchoulie, Patchoulli, Puchá pát, Patchoulikraut. Die erste Nachricht, welche ich über diese Drogue finde, ist von Virey*) mitgetheilt. Eine Notiz davon hat Brandes **) gegeben. Das Muttergewächs soll Plectranthus

*) Journal de pharmacie Bd. XII S. 61 1826.

**) Archiv Bd. XIX S. 231.

graveolens seyn. Diese in die Familie der Labiaten gehörende Pflanze wächst vorzüglich auf den Mascarenha's-Inseln. Kurz erwähnt auch Mérat des Patchoulikrautes in seinem Dictionaire Bd. V S. 219. Es war mir daher sehr angenehm zu erfahren, dafs diese Drogue jetzt auf einmal in gröfsern Mengen in England vorkommt, von wo aus sie auch Eingang bei uns finden wird.

Ich theile defswegen folgendes darüber mit:

Unter dem oben angeführten Namen werden *) die getrockneten blättrigen Spitzen einer stark wohlriechenden Pflanze, die Bengalen und Hindostan *Puchá pát* heifst, in England eingeführt.

Am 27. Juni d. J. waren in London in einem Kaffeehause 46 Kisten dieses Artikels zum Verkaufe ausgestellt. Es waren theils halbe, jede zu 50 Pfund, theils ganze Kisten, jede zu 110 Pfund. Man verlangte 6 Schilling für das Pfund, allein es fand sich Niemand, der ein Gebot darauf legte. Diese Sendung war von New-York gekommen, wohin es von China aus gebracht worden seyn soll. Bei genauer Nachforschung zeigte sich's, dafs dieser Artikel nicht oft eingeführt worden ist. Fast vor zwanzig Jahren war in Frankreich von der Insel Bourbon eine Quantität gebracht worden, worüber Virey **) in dem Journ. de Pharm., Febr. 1826 Bd. XII S. 61 eine Notiz gegeben hat. Ueber die Pflanze, von der dieser Artikel kommt, weifs man sehr wenig. Vor ungefähr 10 Jahren wurde sie von Penang in den botanischen Garten zu Calcutta gebracht, allein bis zum April 1841 hatte sie noch nicht geblüht.

Puchá Pát ist ein in Bengalen wohlbekannter Artikel, dessen Ursprung inzwischen bis jetzt noch zweifelhaft ist.

---

*) Pharmac. Journ. and Transact Bd. IV S. 80.

**) Virey nimmt an, dafs die Mutterpflanze Plectranthus graveolens sey.

In the chemical Gazette Nr. 15 S. 408 heifst es: »Der erwähnte Stoff führt in Bengalen, sowie in Hindostan, die Namen Puchá Pát und findet sich auf jedem Bazaar beinahe in ganz Hindostan. *Baboo Radhakant Deb* bemerkt, dafs im Sanskrit kein Name für dieses Blatt, das Mongolische Kaufleute in Menge einführen, vorhanden sey; dafs man es wie Tabak rauche, und dafs die Frauen damit ihr Haar wohlriechend machten, und dafs von den höhern Klassen der Eingebornen das ätherische Oel gewöhnlich dazu benützt werde, den Kleidern den eigenthümlichen Wohlgeruch der Blätter mitzutheilen.« Es scheint, dafs die Bevölkerung der Halbinsel vornehmlich für dieses Parfüme eingenommen ist, sowie auch im Allgemeinen die römisch-katholischen Einwohner jenes Landstrichs.

»George Porter, der früher bei der botanischen Niederlassung auf Penang, von woher ebenfalls Puchá Pát in Menge eingeführt wird, angestellt war, theilte Wallich auf sein Ersuchen sowohl einige Exemplare der Pflanze, als auch folgende Bemerkungen darüber mit: »Puchá Pát wächst auf Penang und auf der gegenüberliegenden Küste der Malayischen Halbinsel in der Provinz Wellesley ganz wild. Die Araber verbrauchen und führen davon mehr aus, als jede andere Nation. Auf ihrer jährlichen Pilgerfahrt nehmen sie eine ungeheure Quantität von diesem Kraute mit fort. Sie verwenden es hauptsächlich dazu, Matratzen und Kissen damit zu füllen und behaupten, dafs es sehr wirksam sey, um gegen Ansteckung zu schützen und das Leben zu verlängern. Es bedarf keiner besonderen Zubereitung; man sammelt es einfach und trocknet es in der Sonne. Zu starkes Trocknen ist übrigens nachtheilig, da das Kraut dadurch beim Verpacken und Verladen nur zu leicht zu Staub zerbröckelt. In Penang kostet es ¼ — ½ Dollar per Pikul (133⅓ Pfund). In Bengalen verkaufte man eine Partie, die einige Jahre zuvor von Penang dahin gesandt worden war, zu 11 Rupien und

8 Annas den Korb (per Maund *). Zu Zeiten ist der Preis weit höher. Man hat es noch nie blühen sehen.

»Die Puchá Pátpflanze gehört offenbar zu der Familie der Labiaten. Sie ist (in dem botanischen Garten) eine Staude von 2 — 3 Fufs Höhe. Die stumpf viereckigen Zweige und die Blätter sind saftig, etwas fleischig und, besonders die untere Seite der Blätter, stark mit einem weichen, blassen, wollichten Ueberzuge bedeckt, wodurch die Pflanze ein graulichtes Ansehen bekommt. Alle die jüngeren Theile der Pflanze sind dickzottig. Die Blätter sind gegenüberstehend, gestielt, eiförmig, stumpf, grob und stumpflappig gekerbt, 2 — 4 Zoll messend; die untersten an den Zweigen sind fast herzförmig und an der Basis ganz; die obere Fläche ist leicht runzlich, die untere blafs mit sehr dicken Rippen und Nerven und grofsmaschig geadert.

»Kein Exemplar der von George Porter erhaltenen Pflanzen, die durch Ableger sich leicht vermehren liefsen, hat bisher irgend eine Disposition zum Blühen gezeigt, was seinen Grund vielleicht darin haben mag, dafs sich die Pflanze so leicht durch Trennung vermehrt. Alle die grünen Theile geben beim Reiben den eigenthümlichen Geruch von sich, den jene Drogue besitzt, die unter dem Namen Puchá Pát verkauft wird und die auch unserer Staude bezüglich der Form, der Begränzung und Oberfläche der Blätter sehr gleicht.

»Baron Hügel machte die Mittheilung, dafs er bei Canton eine Pflanze wildwachsend gefunden habe, welche der Penang, die in unserm Garten angebaut steht, ganz ähnlich sey.

»Ob Marrubium odoratissimum Betonicae folio, J. Burm. Thesaur. Zeylan. p. 153, tab. 71, Fig. 1 unsere Pflanze sey,

---

*) Ein Maund ist 82 Pfund 2 Unzen, und 11 Rupien, 8 Anna dürften etwa 14 Gulden unserer Währung entsprechen. Mac-Culloch Bd. I S. 294.

oder ob nicht, ist schwer zu sagen; doch ist sicher, dafs wenigstens eine grofse Aehnlichkeit zwischen ihnen Statt findet.«

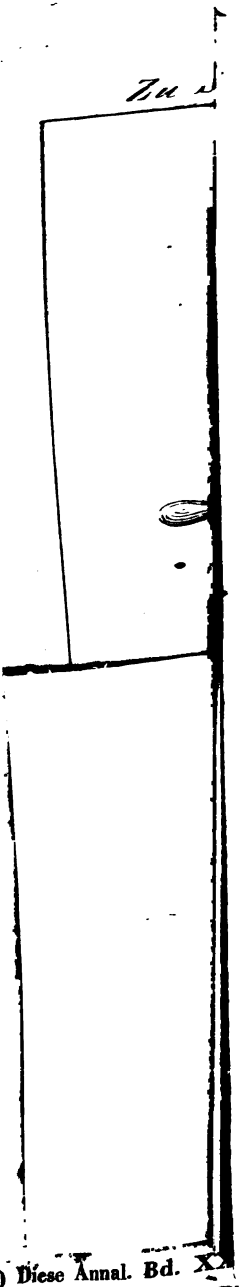
Die getrockneten Spitzen, wie sie in England eingeführt werden, sind einen Fufs oder etwas länger. Die gröfseren Stengel sind rund und holzig; auf dem Querdurchschnitte sieht man das Mark von einer dicken Holzschicht umgeben, in der die Markstrahlen ganz deutlich zu sehen sind; die kleineren Zweige sind undeutlich viereckig. Die Blätter stimmen gröfstentheils mit Wallich's Beschreibung überein, nur dafs sich darunter auch sägeförmige und sägeförmig gekerbte finden.

Der Geruch der getrockneten Pflanze ist stark und eigenthümlich. Manche finden ihn angenehm, andere dagegen unangenehm. Er gleicht etwas dem von Chenopodium anthelminticum. Der Geschmack der getrockneten Pflanze ist sehr schwach.

Mittelst Destillation erhält man daraus ein flüchtiges Oel, von dem der Geruch und die bemerkenswerthen Eigenschaften herrühren. Wallich berichtet, dafs nach einer weiteren Mittheilung von *Baboo Radhakant Deb*, dieses Oel in Indien dazu gebraucht werde, unter den höhern Klassen der Eingebornen den Kleidern den eigenthümlichen Duft des Krautes mitzutheilen.

In Europa verwendet man diesen Artikel hauptsächlich zu Parfümerien; Sachets de Patchouli sind in den Kaufläden zu haben. Sie bestehen aus einigen Gran der grob pulverisirten Pflanze mit Baumwolle gemischt und in Papier gewickelt. Man legt sie in Schubfächer und Kisten, um die Insekten von der Leinwand u. s. w. zu entfernen. Die Parfumeurs gebrauchen eine Essence de Patchouli vorzüglich bei der Bereitung zusammengesetzter Parfümerien dazu, andere wohlriechende Stoffe damit zu mischen.

Ausgegeben den 31. December 1845.



*) Diese Annal. Bd. X.

oder
stens
l
werd
Steng
man
die
Zweig
tenthe
darunt
E
thümli
genehm
Der G
M
von de
herrüh
theilun
gebrau
Kleider
In
Parfüm
haben.
Pflanze
legt si
Leinwa
eine E
menge
damit

Ausgegeben den 31. December 1845.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LVII. Bandes zweites Heft.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Choloidinsäure und Cholsterin;

von *Jos. Redtenbacher.*

Gegenwärtige Untersuchung wurde ursprünglich in der Absicht unternommen, die Natur des Cholsterins durch seine Zerlegungsproducte näher kennen zu lernen. Im Verlauf der Untersuchung ergab sich ein letztes Zerlegungsproduct des Cholsterins, das mit der Galle in Zusammenhang zu stehen schien; es knüpfte sich daher unmittelbar eine ähnliche Untersuchung des stickstofffreien Bestandtheils der Galle daran. Ich werde diese letztere zuerst abhandeln und dann auf das Cholsterin übergehen.

Einwirkung der Salpetersäure auf Choloidinsäure.

Die Choloidinsäure, welche zu dieser Untersuchung verwendet wurde, ist nach Demarcay*) dargestellt worden. Von Schleim und Fett befreite Galle wurde mit mäfsig concentrirter Salzsäure 3 — 4 Stunden, oder so lange gekocht, bis sich die Choloidinsäure mit ihren bekannten harzigen Eigenschaften ab-

*) Diese Annal. Bd. XXVII S. 287.

schied. Sie wurde zerrieben und mit Wasser vollkommen ausgewaschen.

Es ist durch die Untersuchung von Theyer und Schlosser*) bekannt, dafs sich nach dieser Methode neben der Choloidinsäure auch Dyslysin von Berzelius bilde, so wie, dafs sich diese beiden Körper nur durch 4 Atome Wasser von einander unterscheiden. Da ich vorhatte, die Oxydationsproducte des stickstofffreien Bestandtheils der Galle durch Salpetersäure zu studiren, so war wohl vorauszusetzen, dafs Choloidinsäure und Dyslysin dieselben Producte geben.

Wenn man nur mäfsig concentrirte Salpetersäure auf Choloidinsäure gieſst und langsam erwärmt, beginnt bald eine sehr heftige Reaction, bei welcher die Masse sehr stark steigt; gieſst man aber concentrirte Salpetersäure auf, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr heftige Reaction mit starkem Steigen und reichlicher Entwickelung von salpetriger Säure Statt. Nach einigen vorläufigen Versuchen hatte ich mich überzeugt, dafs verdünnte und concentrirte Säure dieselben Producte erzeugen, die späteren Oxydationen habe ich daher stets mit concentrirter Salpetersäure vorgenommen.

Eine beliebige Menge Choloidinsäure wurde in einem grofsen Becherglase mit dem vier- bis fünffachen Volum concentrirter Salpetersäure übergossen. Nachdem die erste stürmische Einwirkung vorüber war, war die Choloidinsäure in ein gelbes, weiches Harz verwandelt und zum Theil in der Salpetersäure aufgelöst. Die flüssige Masse wurde nun in eine geräumige Retorte übergefüllt und nach angelegtem Kühlapparat und Vorlage, die Salpetersäure bei gelinder Wärme bis auf ein Fünftheil abgezogen. Hatten sich zu Ende des Ueberdestillirens noch viele braune Dämpfe von salpetriger Säure entwickelt, so wurde das

*) Diese Annal. Bd. I. S. 239.

Rectificat nochmals zurückgegossen, nochmals abgezogen, manchmal sogar noch etwas frische Salpetersäure neuerdings zugegeben.

Wenn Salpetersäure keine Einwirkung mehr zeigte, wurde das ganze Rectificat mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, neuerdings auf den Rückstand in der Retorte aufgegossen und abgezogen. Mit einem Worte, die Choloidinsäure sollte durch diese ersten Operationen so vollständig als möglich oxydirt, durch die letzte der Rückstand in der Retorte von allen flüchtigen Producten befreit und dieselben in der Vorlage angesammelt werden.

In der Retorte bleibt eine weifsgelbliche, weiche, dickliche, im Wasser zum Theil lösliche, ganz krystallinische Masse zurück, welche noch stark salpetersauer ist.

Flüchtige Producte.

In der Vorlage hat sich eine ungefärbte, oder von Untersalpetersäure blafsbläuliche, sehr salpetersaure Flüssigkeit angesammelt, von einem sehr heftigen stechenden, betäubenden Geruch. An der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen Tropfen eines fetten Körpers, am Boden hat sich ein specifisch schwereres Oel abgesetzt, welches obigen Geruch im höchsten Grade besitzt und die Ursache desselben ist.

Um die flüchtigen Producte von einander zu scheiden, wurde die saure Flüssigkeit von dem schweren Oele abgegossen. Sie enthält noch eine merkliche Menge von dem schweren Oele aufgelöst, was bei gelindem Erwärmen unter Entwickelung von Stickoxydgas in eine Vorlage übergeht.

Das ganze stark saure Destillat, von dem das schwere Oel getrennt war, wurde mit Kali oder Natron so weit gesättigt, dafs noch etwas saure Reaction übrig blieb. Dadurch wird die Salpetersäure in Salpeter verwandelt, und nicht flüchtig gemacht, während die übrigen flüchtigen sauren Producte davon abdestillirt

werden können. Das Destillat zeigt eine gröfsere Menge des flüssigen fetten Körpers, riecht nach Essig und nach Käse.

Die fette Oelschichte wurde mit einer Pipette abgezogen, die stark essigsaure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des fetten Körpers mehrmals mit Aether geschüttelt.

Essigsäure: Die mit Aether ausgezogene saure Flüssigkeit hatte die Eigenschaften einer verdünnten Essigsäure, nur dafs sie noch einen schwachen Beigeruch nach Käse hatte. Da Acrylsäure und Metacetonsäure auch einen ähnlichen Geruch haben, so hielt ich es für nöthig, diese Essigsäure näher zu untersuchen. Sie wurde mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd heifs gefällt. Die beim Erkalten herausfallenden Krystalle waren von denen des essigsauren Silberoxyds sehr verschieden. Sie erschienen nicht in langen glänzenden Nadeln, sondern in ganz feinen Dendriten, manchen Krystallisationen des butter- und caprylsauren Silberoxyds nicht unähnlich. Bei mehrmaligem Auflösen und Umkrystallisiren blieben sie sich beinahe ganz gleich. Zwei aufeinander folgende Krystallisationen gaben 68,55 pC. und 68,66 pC. Silberoxyd, während essigsaures Silberoxyd 69,37 pCt. Silberoxyd enthält.

Es wurde daher die Säure mit kohlensaurem Natron gesättigt, das essigsaure Natron durch Umkrystallisiren gereinigt und nun ein reines Silbersalz daraus dargestellt, welches auch alle Eigenschaften des essigsauren Silberoxyds besafs.

Es gaben 0,5162 Grm. essigsaures Silberoxyd 0,332 Grm. Silber. Ferner 0,305 Grm. Salz 0,1605 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser; entsprechend :

		berechnet		gefunden
4 Aeq.	Kohlenstoff	303,42	14,50	14,47
3 »	Wasserstoff	37,44	1,79	1,86
3 »	Sauerstoff	300,00	14,34	—
1 »	Silberoxyd	1451,60	69,37	69,32
1 »	essigsaur. Silberoxyd	2092,5	100,00	100,00.

Fette Säuren. Die Schichte des leichten fetten Oeles, welche mit der Pipette abgezogen wurde, sammt jenen, welche Aether noch aus der Essigsäure auszog, wurde gelinde erwärmt, um den anhängenden Aether zu vertreiben und dann in einem Retörtchen für sich destillirt. Die erst übergehende Portion, welche noch Wasser und Spuren von Essigsäure enthielt, wurde für sich aufgefangen, hierauf wurde nicht alles überdestillirt, sondern nur die mittlere Portion zur Untersuchung genommen.

Das Destillat war ganz ungefärbt, schmeckte und roch ranzig, gestand bei 0° C. theilweise. Im Wasser war es schwer, in Alkohol leicht löslich, beide nahmen dadurch saure Reaction an, letzterer einen angenehmen Früchtegeruch. Bei einer Temperatur über den Kochpunkt des Wassers war es unverändert flüchtig. Es verband sich leicht mit reinen und kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden zu löslichen, mit schweren Metalloxyden zu unlöslichen Salzen.

Es trug dieses leichte fette Oel also alle Eigenschaften flüchtiger fetter Säuren, wie sie aus der Butter abgeschieden werden. Es war vorauszusehen, dafs ich es nicht mit einer einzigen, sondern mit einem Gemenge mehrerer Säuren zu thun hatte.

Da noch keine bessere Methode bekannt ist, die flüchtigen Säuren der Butter zu scheiden, als durch Krystallisation der Barytsalze, so war auch hier dieser Weg nur möglich. Eine Scheidung dieser Barytsalze durch Krystallisation erfordert aber eine beträchtliche Menge der gemengten Barytsalze, welche mir hier nicht zu Gebote stand, da ich es nur mit ein Paar Grammen der öligen Säuren zu thun hatte.

Mit so kleinen Mengen kann man zwar die verschiedenen Barytsalze der flüchtigen fetten Säuren, jedes für sich, vielleicht rein darstellen, aber nur in so kleiner Menge, dafs man höchstens zu einer Atomgewichtsbestimmung und zur Untersuchung der äufseren Eigenschaften, aber nicht mehr genug zu einer Verbrennung hat.

Es ist aber bekannt, dafs die Hydrate der flüchtigen fetten Säuren den Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten enthalten und dafs sie sich nur im Sauerstoffgehalte unterscheiden. Macht man aber eine Analyse eines beliebigen Gemenges solcher flüchtiger Säuren, hat sie den Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten nachgewiesen, hat man die Atomgewichte und die Uebereinstimmung der äufseren Eigenschaften der abgeschiedenen Barytsalze beobachtet, so kann man dadurch ebenfalls mit hinlänglicher Sicherheit die Gegenwart einer bestimmten flüchtigen Buttersäure nachweisen.

Von diesem Gedanken ausgehend, habe ich eine Analyse des Gemenges der flüchtigen öligen Säuren vorgenommen.

Es gaben 0,3054 Grm. dieser Säuren 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,2985 Grm. Wasser. Berechnet man, um das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff zu ersehen, für obige Daten eine empirische Formel, so hat man :

		berechnet		gefunden
15 Aeq.	Kohlenstoff	1137,8	65,96	66,01
15 »	Wasserstoff	187,2	10,86	10,86
4 »	Sauerstoff	400,0	23,18	23,13.

Der Kohlenstoff zum Wasserstoff verhält sich also wirklich wie C : H, und obige empirische Formel doppelt genommen, enthält die Elemente von Caprin- und Valeriansäure $C_{30} H_{30} O_8 = C_{20} H_{20} O_4 + C_{10} H_{10} O_4$. Der Rest des Destillates der fetten Säure sammt dem Rückstand in der Retorte wurde mit Barytwasser gesättigt und so lange mit Wasser ausgekocht, bis alles sich aufgelöst hatte. Nur ein kleiner Rückstand von kohlensaurem Baryt blieb zurück.

Aus der heifsen Auflösung krystallisirte beim Erkalten ein schwerlösliches Barytsalz in feinen seideglänzenden Schüppchen heraus; sie wurden noch ein Paarmal umkrystallisirt und immer nur das zuerst herausfallende genommen. Dieses Salz hatte das

Aussehen, die Löslichkeit, sowie die Eigenschaften der abgeschiedenen fetten Säure übereinstimmend mit caprinsaurem Baryt.

0,227 Grm. dieses Barytsalzes gaben 0,0938 Grm. kohlensauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Caprinsaurer Baryt, Atomgewicht =	3011	2983
Wasserfreie Säure =	2054	2027
Baryt in Procenten =	31,78	32,07.

Die vom caprinsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, das beim Erkalten herauskrystallisirende Salz hatte noch das Ansehen von caprinsaurem Baryt, doch waren die Krystalle schon körniger, dem caprylsauren Baryt sich nähernd. Diese zweite Krystallisation wurde als eine gemengte nicht weiter untersucht. Beim abermaligen Eindampfen und Erkalten der Mutterlauge schossen körnige, mohnsaamenähnliche Krystalle von caprylsaurem Baryt an, welche, mit einer Säure zerlegt, den bekannten Geruch nach Schweifs gaben.

0,4838 Grm. dieses Salzes gaben 0,224 kohlensauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Caprylsaurer Baryt, Atomgewicht =	2657	2656
Wasserfreie Säure =	1701	1699
Baryt in Procenten =	36,01	35,95.

Von dem caprylsauren Baryt krystallisirte so viel heraus, dafs noch ein Silbersalz daraus darstellbar war.

Das caprylsaure Silberoxyd ist ein weifser käsiger Niederschlag, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist, denn durch längeres Waschen verschwindet der anfangs reichliche Niederschlag sehr bedeutend. Er wurde ausgepreſst und bei 100° C. getrocknet, wobei keine Schwärzung eintrat.

0,201 Grm. caprylsaures Silberoxyd gaben 0,929 Silber.

0,1915 Grm. caprylsaures Silberoxyd gaben 0,2685 Grm. Kohlensäure und 0,1035 Grm. Wasser. Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden
16	Aeq. Kohlenstoff	1213,7	38,50	38,55
15	» Wasserstoff	187,2	5,93	6,01
3	» Sauerstoff	300,0	9,52	9,22
1	» Silberoxyd	1451,6	46,05	46,22
1	» capryls. Silberoxyd	3152,5	100,00	100,00.

Bei mehreren Darstellungen der caprin- und caprylsauren Barytsalze vermuthete ich, dafs sich eine neue ähnliche Säure noch darunter befände, deren Zusammensetzung zwischen den beiden obengenannten gelegen wäre, welche also18 Aeq. Kohlenstoff enthielte. Zu dieser Vermuthung wurde ich geführt, indem ich mehrmals zwischen den äufserst feinschuppigen Krystallisationen des caprinsauren und körnigen, des caprylsauren Baryts, mehrere Krystallisationen erhielt, welche aus liniengrofsen perlmutterglänzenden Blättchen bestanden, welche bei der Untersuchung der flüchtigen Säuren der Butter von Lerch auch nie zu sehen waren, diese Blättchen krystallisirten sogar bei mehrmaligem Umkrystallisiren unverändert wieder heraus. Allein die Untersuchung derselben zeigte, dafs ihre Zusammensetzung zwar zwischen denen der Caprin- und Caprylsäure falle, dafs sie aber so veränderlich sey, dafs sie am wahrscheinlichsten für Gemenge der Barytsalze beider obiger Säuren gehalten werden müssen.

Die Mutterlauge, welche von dem caprylsauren Baryt abfiltrirt wurde und welche nun schon sehr eingeengt war, war gelblich gefärbt, nicht mehr sehr dünnflüssig und roch stark nach Käse.

Capronsaurer Baryt konnte daraus nicht erhalten werden, selbst bei mehrmaligem Wiederholen desselben Processes habe ich nie eine Spur davon bemerkt. Beim langsamen Verdampfen dieser Mutterlauge an der Sonne krystallisirte ein Barytsalz in grofsen perlmutterglänzenden, breiten Blättchen heraus, welche

mit denen des buttersauren Baryts Aehnlichkeit hatten. Um mich von der Reinheit dieses Barytsalzes von den vorhergehenden schwerer löslichen Salzen zu überzeugen, mufste ich so lange umkrystallisiren, bis die versuchsweise genommenen Atomgewichte des zuletzt anschiefsenden Salzes bei neuem Umkrystallisiren sich nicht mehr verminderten. Ich mufs gestehen, dafs ich es mit buttersaurem Baryt zu thun zu haben meinte. Allein auch das zuletzt anschiefsende Salz, welches keine Spur schwer löslicher Salze mehr enthalten konnte, gab noch immer ein Atomgewicht, welches um mehr als Hundert das Atomgewicht des buttersauren Baryts übertraf.

Es gaben 0,493 Grm. dieses Salzes 0,2885 Grm. kohlensauren Baryt; diesem steht am nächsten :

	berechnet	gefunden
Valeriansaurer Baryt, Atomgewicht =	2127	2107
Wasserfreie Säure =	1170	1150
Baryt in Procenten =	44,97	45,41.

Wenn man die Eigenschaften des eben erwähnten Salzes mit denen des butter- und baldriansauren Baryts vergleicht, so findet man, dafs es beiden fast gleich ähnlich ist, insofern eben beide diese Salze selbst unter einander nicht viel differiren. Indessen war bei mehrmaligem Darstellen dieser fetten Säuren doch wahrscheinlich Buttersäure vorhanden, welche aber gröfstentheils als Mutterlauge der Barytsalze bei den Krystallisationen und Trocknen derselben als das leichtest lösliche Salz vom Papier aufgesogen und somit verloren ging. Zwei Salze nämlich, welche ich untersuchte, gaben ein Atomgewicht, welches zwischen Valeriansäure und Buttersäure liegt.

Es gaben 0,231 Grm. Silbersalz 0,1215 Grm. Silber, oder

das Atom = 2570

es hat aber baldriansaures Silberoxyd das Atom = 2622

das buttersaure Silberoxyd das Atom = 2445,

eben so gab mir bei einer andern Darstellung ein Barytsalz von

0,225 Grm. Salz 0,133 kohlensaurer Baryt oder das Atom = 2085

es hat aber baldriansaurer Baryt das Atom = 2127

und buttersaurer Baryt das Atom = 1952.

Schweres Oel. Im Vorhergehenden habe ich bei der Scheidung der flüchtigen Producte von einem schweren Oele gesagt, welches sich am Boden des Rectificates absetzt, zum Theil in der salpetersauren, essigsauren und fettsauren Flüssigkeit aufgelöst ist und durch Erwärmen unter Entwickelung von salpetriger Säure daraus abrectificirt werden kann.

Dieses Oel wurde mit Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, abgewaschen, um es von den anhängenden Säuren zu befreien. Es stellt eine wasserklare, höchstens schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit dar, welche bedeutend schwerer wie Wasser ist. Es riecht äufserst heftig stechend und betäubend, reizt zum Thränen, und nach längerer Wirkung verursacht es Kopfschmerzen, so dafs man an seinen giftigen Eigenschaften nicht zweifeln kann. Es reagirt sauer, beim Erwärmen entwickelt es braune Dämpfe von salpetriger Säure und bis 100° C. für sich erhitzt, verpufft es mit mäfsiger Explosion und bläulicher Flamme. Es löst sich, wie gesagt, wenig in Wasser, leicht in Alkohol, dafür löst es selbst Fette und fette Säuren auf.

Versetzt man dieses Oel mit einem Alkali, Ammoniak oder Kali, so wird es momentan gelb gefärbt und war die alkalische Flüssigkeit concentrirt, so scheiden sich im nächsten Momente Krystalle eines citrongelben Salzes ab. Dabei verschwindet das Oel nur zum Theil, am Anfange auch der Geruch nicht, dieser wird aber nach längerem Stehen ersetzt durch einen zwar noch sehr stechenden, nebenbei aber zimmtartigen, nicht betäubenden Geruch.

Der ursprüngliche ölige Körper wird also durch Alkalien getrennt in eine Säure, welche ich Nitrocholsäure nenne, die mit dem Alkali sich verbindet und in ein anderes nicht saures,

indifferentes Oel, das ich Cholacrol nenne. Den ursprünglichen öligen Körper habe ich keiner Analyse unterworfen, weil jedes Kriterium seiner Reinheit fehlt. Bei seinem Entstehen und Ueberdestilliren löst er stets fette Säuren, auf welche er auf seinem Wege trifft, diese können von ihm nur durch Alkalien getrennt werden, wodurch er selbst sich in zwei Körper trennt.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung der Nitrocholsäure habe ich das Kalisalz gewählt, indessen geben auch die übrigen Alkalien krystallisirte Salze. Hat man das ursprüngliche Oel mit einer verdünnten Kalilösung gemischt und mehrere Tage stehen gelassen, so giefst man die gelbe Auflösung des nitrocholsauren Kalis von dem am Boden befindlichen Oele, dem Cholacrol ab. Beim langsamen Verdampfen des Kalisalzes bilden sich deutliche Krystalle. Man darf die Flüssigkeit nicht viel erwärmen, auch ursprünglich statt verdünnter Kalilösung nicht etwa festes Kali zusetzen, weil jede Erwärmung Zerlegung veranlafst; am besten ist es, man verdampft über Schwefelsäure in der Leere. Ist das meiste nitrocholsaure Kali angeschossen, so bleibt eine gelbe, unkrystallisirbare Mutterlauge, welche nach Butter riecht. Zerlegt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, so entweichen braune Dämpfe von salpetriger Säure, es schwimmen nach Fett riechende Oeltropfen herum, und zugleich entsteht ein deutlicher Geruch nach Blausäure. Behandelt man diese letzte Mutterlauge mit wenig Alkohol, so zieht er ein den Kalisalzen der flüchtigen fetten Säuren ähnliches Salz aus und gewöhnlich bleibt Salpeter zurück.

Die ersten Krystallisationen des nitrocholsauren Kalis sind ganz klein und mikroscopisch, sie werden nochmals in lauem Wasser gelöst und die Lösung langsam verdampft, wo sie dann liniengrofs, sehr glänzend und vollkommen ausgebildet anschiefsen.

Das nitrocholsaure Kali ist citronengelb, die Krystallform scheint die des Blutlaugensalzes zu seyn. Es riecht eigenthümlich

schwach betäubend, an der Luft ist es nicht beständig, so wie die Krystalle austrocknen, zerspringen sie in viele kleine Theilchen, welche umhergeschleudert werden, dieselbe Erscheinung findet noch rascher beim Erwärmen Statt, bei 100° C. verpuffen sie, man kann sie auch nicht unter der Glocke der Luftpumpe trocknen, sie zerspringen ebenso, riechen dann sehr stark und scheinen sich zu zerlegen. Das nitrocholsaure Kali wird auch sonst leicht zerlegt, kocht man eine Auflösung davon lange, so erhält man Krystalle von Salpeter; zerlegt man es mit einer Säure, z. B. verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich, wie oben aus der Mutterlauge, salpetrige Säure, Salpetersäure, ein fettes Oel und Blausäure ab. Versetzt man nitrocholsaures Kali mit Metallsalzlösungen, so entstehen keine Niederschläge.

Die Darstellung des nitrocholsauren Kalis mifslingt manchmal aus zufälligen Umständen, welche man nicht in der Macht hat. So erhielt ich einmal ein ganz anderes Salz. Bei Zusatz von Kali zum ursprünglichen Oele wurde die Flüssigkeit zwar gelb, im nächsten Momente aber violett gefärbt; beim Krystallisiren schieden sich rosenrothe und violette Krystalle eines Kalisalzes ab, die Mutterlauge enthielt bedeutend viel Blausäure.

Da das nitrocholsaure Kali sich auf keine Weise trocknen läfst, so habe ich, um doch einigermafsen seine Zusammensetzung zu ermitteln, ganz vollkommene Krystalle genommen, zwischen Löschpapier geprefst, um sie von aller anhängenden Feuchtigkeit zu befreien und habe sie so zur Analyse verwendet.

0,2945 Grm. nitrocholsaures Kali gaben 0,135 Grm. schwefelsaures Kali.

	berechnet	gefunden
Nitrocholsaures Kali, Atom des Salzes	2362	2381
Atom der wasserfreien Säure	1772	1791
Kali in 100 Theilen	24,97	24,78.

Ferner gaben, mit phosphorsaurem Kupferoxyd und Kupfer-

oxyd verbrannt, 0,320 Grm. dieses Salzes 0,092 Grm. Kohlensäure und 0,0171 Grm. Wasser. Bei mehreren Verbrennungen, welche ich versuchte, konnte ich, obwohl in der Verbrennungsröhre metallisches Kupfer vorgelegt war, doch nicht vermeiden, dafs sich Stickoxydgas im Kaliapparate zeigte, somit der Kohlenstoffgehalt unrichtiger Weise erhöht wurde. Bei dieser, welche ich hier anführe, war diefs ebenfalls, obwohl in geringerem Maafse, der Fall. Bei der qualitativen Stickstoffbestimmung, bei welcher durch phosphorsaures Kupferoxyd alle Kohlensäure aus dem Kali ausgetrieben wurde, ergaben sich im Gasgemenge 266 Raumtheile Kohlensäure auf 538 Raumtheile Stickgas, d. i. 1 Vol. Kohlensäure auf 2 Vol. Stickgas, oder auf 2 At Kohlenstoff 4 Aeq. Stickstoff.

Daraus ist die wahrscheinliche Zusammensetzung des nitrocholsauren Kalis:

		berechnet		gefunden
2	Aeq. Kohlenstoff	151,7	6,42	7,91
1	» Wasserstoff	12,5	0,53	0,59
4	» Stickstoff	708,2	29,98	29,98
9	» Sauerstoff	900,0	38,19	—
1	» Kali	589,9	24,17	24,78
1	» nitrocholsaures Kali	2362,3	100,00	100,00.

Die Formel: $C_2\ H\ N_4\ O_9 + KO$ kann man sich auf verschiedene Weise gruppirt denken, vielleicht am besten dem pikrinsalpetersauren Kali analog: $NO_5\ KO + NO_4\ (C_2\ N_2\ H_2)$, wodurch Salpetersäure, salpetrige Säure und Blausäure als die gewöhnlichen Zerlegungsproducte zum Theil ersichtlich werden.

Das bei der Bereitung des nitrocholsauren Kalis am Boden des Gefäfses zurückbleibende Oel ist das Cholacrol. Es wird mit Wasser geschüttelt, bis es neutral ist. Es ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel von stechend betäubendem, zimmtartigem Geruch, in Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht

löslich. Es ist nicht blofs neutral, sondern auch ganz indifferent gegen Kali, sowie gegen Säuren. Wird es bis 100° C. erwärmt, so zerlegt es sich unter Entwickelung von salpetriger Säure, manchmal verbrennt es in seinen eigenen Elementen mit ganz schwacher Verpuffung, es bleibt nur wenig einer nach Fett riechenden Flüssigkeit zurück.

Zur Analyse wurde Cholacrol über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und mit der Pipette abgezogen.

0,416 Grm. Cholacrol gaben 0,396 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser. Ferner verhielt sich bei der qualitativen Stickstoffbestimmung Kohlensäure zu Stickgas wie 4 : 1 oder 4 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Stickstoff. Diefs entspricht der empirischen Formel :

		berechnet		gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	606,8	26,12	26,15
5 »	Wasserstoff	62,4	2,69	2,81
2 »	Stickstoff	354,1	15,24	15,28
13 »	Sauerstoff	1300,0	55,95	55,76
		2323,3	100,00	100,00.

Nicht flüchtige Producte. Im Vorhergehenden wurde angeführt, dafs bei der Oxydation der Choloidinsäure durch Salpetersäure, nachdem alle flüchtigen Producte abdestillirt sind, eine dickliche braungelbe, noch immer stark salpetersaure Masse in der Retorte zurückbleibe. Dafs dieser Rückstand durch Salpetersäure wirklich nicht weiter veränderlich sey, zeigt der Umstand, dafs frische Salpetersäure unverändert davon abdestillirt werden kann.

Wird der Rückstand aus der Retorte in ein Becherglas herausgegossen, so trennt er sich beim Erkalten in zwei Schichten. Oben auf, wie Schaum, schwimmt ein weicher krystallinischer Körper, den ich *Choloidansäure* nenne, darunter steht eine gelbbraune, stark saure, sehr bittere dickliche Flüssigkeit.

Die *Choloidansäure* wird von der Flüssigkeit durch einen Trichter mit Glaspulver abfiltrirt und mit Wasser wenig abgespült, dabei wird sie gewöhnlich, sowie die Flüssigkeit, etwas milchig getrübt, hierauf wird sie in kochendheifsem Wasser aufgelöst, aus dem sie beim Erkalten herauskrystallisirt. Da sie selbst in heifsem Wasser schwer löslich ist, so bleibt nach dem ersten Auskochen in der Regel noch ungelöstes zurück, was sich bei einer zweiten, dritten Auskochung vollständig auflöst. Die ersteren Krystallisationen sind gelblich, die späteren blendend weifs. Die gelblichen werden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bis sie keinen Stich in's Gelbliche mehr haben.

Es ist mir bei einer Behandlung der Choloidinsäure mit Salpetersäure vorgekommen, dafs sich im Rückstand in der Retorte beim Erkalten ebenfalls die schaumige Masse absetzte, da diese aber wenig oder gar nicht krystallinisch war, wurde sie abfiltrirt und mit Wasser ausgekocht, so löste sie sich zu einer milchigen Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten ein weichharzartiger Körper, aber keine Choloidansäure sich abschied. Dieser weichharzige Körper ist jedesmal zu Anfang der Oxydation vorhanden, er verschwindet bei fortschreitender Oxydation und ist das Uebergangsglied in die letzten Oxydationsproducte der Choloidinsäure. Kocht man daher diesen Rückstand, welcher noch keine Choloidansäure giebt, neuerdings mit Salpetersäure, so erhält man nach dem Abkühlen jenen Schaum, der in heifsem Wasser gelöst und wieder abgekühlt, die Choloidansäure fallen läfst.

Die Choloidansäure krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung in langen haarförmigen Prismen, welche der Flüssigkeit, während sie herauskrystallisiren, einen Atlasglanz geben. Filtrirt man diese feinen Prismen ab und trocknet sie auf dem Filter, so schrumpfen sie zusammen zu einer asbestartigen Haut. Sie ist ungemein leicht und locker, in kaltem Wasser fast unlöslich, selbst in heifsem noch ziemlich schwer löslich; um daher nur eine

kleine Menge Choloidansäure umzukrystallisiren, bedarf man viel Wasser. Die Auflösung in Wasser reagirt sauer. In Alkohol löst sie sich leicht auf und krystallisirt daraus beim Verdampfen in kleinen körnigen, unansehnlichen Krystallen. Sie ist in warmer Salpetersäure und Salzsäure unverändert löslich. Bei 100° C. verliert sie am Gewichte nichts, bei höherer Temperatur schmilzt sie, schwärzt sich und entwickelt einen bitterlich sauren kratzenden Dampf, es bleibt ein kohliger Rückstand; angezündet verbrennt sie mit rufsender Flamme.

Eine Auflösung von Choloidansäure bedarf sehr wenig Alkali, um gesättigt zu werden. Die choloidansauren Alkalien und alkalischen Erden, die Verbindung mit den schweren Metalloxyden, sind unlöslich oder schwer löslich.

Die folgenden Verbrennungen der Choloidansäure sind jede aus einer neuen Portion Galle bereitet.

I. 0,2758 Grm. Substanz gaben 0,5848 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser.

II. 0,3145 Grm. Substanz gaben 0,6695 Grm. Kohlensäure und 0,211 Grm. Wasser.

III. 0,3215 Grm. Substanz gaben 0,683 Grm. Kohlensäure und 0,2195 Grm. Wasser.

IV. 0,315 Grm. Substanz gaben 0,671 Grm. Kohlensäure und und 0,215 Grm. Wasser.

Diese entsprechen der Formel :

		berechnet		I.	II.	III.	IV.
16 Aeq.	Kohlenstoff	1213,7	58,82	58,31	58,42	58,54	58,57
12 »	Wasserstoff	149,8	7,26	7,25	7,59	7,45	7,58
7 »	Sauerstoff	700,0	33,92	34,44	33,99	34,01	33,85
1 »	Choloidansäure	2063,5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Um das Atomgewicht der Choloidansäure zu bestimmen, habe ich mehrere Salze versucht. Die choloidansauren Alkalien krystallisiren nicht, die choloidansauren schweren Metalloxyde

werden dargestellt, indem man die Säure mit Ammoniak sättigt und mit dem betreffenden Salze des schweren Metalloxyds fällt. Sie sind alle flockige Niederschläge, welche sich gut absetzen und filtriren lassen, welche aber alle beim Auswaschen mit Wasser sich zerlegen.

Die genommenen Atomgewichte mufsten daher alle zu klein ausfallen, und da das Auswaschen der choloidinsauren Salze nicht an bestimmte Gränzen gebunden ist, so mufs ein länger gewaschenes Salz ein kleineres Atomgewicht geben, als ein durch kürzere Zeit gewaschenes, welche Voraussetzung auch die Versuche bestätigten. Nicht zwei Atomgewichte derselben oder verschiedener Basen stimmten untereinander, noch mit dem Hydrate der Säure; die länger gewaschenen enthielten mehr Metalloxyd, als die kürzer gewaschenen. Das Atom der wasserfreien Choloidansäure nach der empirischen Formel des Hydrates ist = 1951, ein untersuchtes Silbersalz gab als Atom der wasserfreien Säure 1532; ein zweites Silbersalz, welches kochend heifs gefällt und mit eben solchem Wasser gewaschen wurde, gab das Atom = 1281, ein Bleisalz, durch Fällen von Bleizucker mit choloidansaurem Ammoniak und mit heifsem Wasser gewaschen, gab das Atom = 1045.

Es scheint also diese Säure zu den so schwachen Säuren zu gehören, deren Salze schon durch Wasser zerlegt werden; dafs aber in den choloidansauren Alkalien die Säure unverändert enthalten, geht daraus hervor, dafs man sie unverändert mit allen ihren Eigenschaften aus dem Salze wieder abscheiden kann.

Die Mutterlauge, welche von der oben aufschwimmenden Choloidansäure durch Filtriren abgeschieden wurde, enthält noch 2 — 3 Körper und aufserdem ist sie noch stark salpetersauer. Von diesem scheidet sich der eine beim Verdünnen mit Wasser in Flocken ab, welche zu einem Weichharz sich ansammeln, die Flüssigkeit wird davon milchig. Wie schon oben gesagt, scheint

dieses Weichharz noch nicht vollkommen oxydirte Choloidinsäure zu seyn, sie vermindert sich durch erneuertes Kochen mit Salpetersäure. Es gelingt indessen schwer, die Oxydation so weit zu führen, dafs beim Verdünnen mit Wasser gar keine Spur einer milchigen Trübung entsteht.

Ich habe diesen weichharzigen Körper auch keiner näheren Untersuchung unterzogen, sondern ihn blofs aus der Mutterlauge zu entfernen gesucht. Es gelingt diefs am besten durch Zusatz von Wasser, Filtriren, Abdampfen und abermaliges Zusetzen von Wasser und so fort, bis bei neuer Verdünnung mit viel Wasser die Flüssigkeit ganz klar bleibt.

Die so gereinigte Mutterlauge enthält nur Oxalsäure und eine andere, nicht krystallisirbare, in Wasser lösliche Säure, welche das Hauptproduct der Oxydation der Choloidinsäure bildet, und welche ich aus später anzuführenden Gründen *Cholsterinsäure* nenne.

Sättigt man die ganze Mutterlauge mit Kali und dampft ab, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz in deutlichen Krystallen, von den Eigenschaften des oxalsauren Kalis heraus, d. h. mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas daraus, eben so wird durch seine Lösung Gypssolution gefällt.

Um die Oxalsäure von der Cholsterinsäure zu scheiden, geht der directe Weg durch Krystallisation nicht. Die Oxalsäure krystallisirt aus der dicken Mutterlauge der Cholsterinsäure nicht heraus; dieselben Metalloxyde geben mit beiden Säuren unlösliche oder lösliche Salze, nur das Silbersalz macht eine Ausnahme. Oxalsaures Silberoxyd ist im Wasser unlöslich, cholsterinsaures Silberoxyd ist in der Mutterlauge, aus welcher es gefällt wird, wenn auch schwer, doch löslich.

Die ganze Mutterlauge also, welche sowohl Oxalsäure als Cholsterinsäure enthält, wird mit Ammoniak gesättigt und mit

salpetersaurer Silberlösung im Ueberschusse gefällt. Der reichlich entstandene Niederschlag wird aufgekocht, wobei sich ein Theil auflöst, der sich nach dem Filtriren und Erkalten in krystallinischen Krusten absetzt; diefs ist cholsterinsaures Silberoxyd. Um es zu reinigen, werden die Krusten in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, erwärmt und filtrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit hält die Cholsterinsäure aufgelöst. Dampft man sie zur Krystallisation ein, so erhält man keine Spur von Krystallen, sondern sie wird dickflüssig und trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, welche sich nicht vollkommen trocknen läfst, indem die obere trockene starre Decke die darunter liegenden Schichten daran hindert; durch Zerreiben gelingt es nicht besser, denn die Säure bleibt zähe und widersteht also dem Zerreiben.

Die Cholsterinsäure ist eine lichtgelbe, dem Kirschengummi ähnliche Masse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch erweicht. Sie hat einen ziemlich sauren, herbbittern Geschmack, ist in Wasser, Alkohol, sowie in flüssigen Säuren zu einer gelblichen Flüssigkeit leicht löslich. Wird sie in einer geschlossenen Röhre erhitzt, so zerlegt sie sich, entwickelt einen braunen stechenden, bitteren Dampf, unter Hinterlassung von Kohle, bei Luftzutritt verbrennt sie mit rufsender Flamme. Die Reactionen der Cholsterinsäure sind fast dieselben, wie die der Choloidansäure. Die cholsterinsauren Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich und unkrystallisirbar. Die schweren Metalloxyde geben Niederschläge, welche, wenn sie weifs sind, einen Stich in's Gelbliche haben; der Niederschlag mit Eisenoxyd ist gelbbraun, der mit Kupfer zeisiggrün.

Das cholsterinsaure Silberoxyd gab folgende Zusammensetzung:

0,389 Grm. Salz gaben 0,211 Grm. Silber oder 58,25 pC. Silberoxyd. Ferner gaben 0,307 Grm. Salz 0,2645 Grm. Kohlensäure und 0,0615 Grm. Wasser; entsprechend:

		berechnet		gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	606,8	24,19	23,70
4 „	Wasserstoff	49,9	2,00	2,23
4 „	Sauerstoff	400,0	15,94	15,82
1 „	Silberoxyd	1451,6	57,87	58,25
1 „	cholsterins. Silberoxyd	2508,3	100,00	100,00.

Wenn man die Formel der Cholsterinsäure mit den bisher bekannten Säuren vergleicht, so stimmt sie mit jener der Pyrogallussäure (Campbell); die Eigenschaften sind indessen ganz und gar verschieden.

Mit der Cholsterinsäure sind die Zerlegungsproducte der Choloidinsäure durch Salpetersäure geschlossen. Der relativen Menge nach ist das Hauptproduct diese Säure selbst, das der Menge nach am nächsten stehende Product ist Essigsäure, dann kommen Choloidan- und fette Säuren, in geringster Menge erzeugen sich die Nitrokörper.

Ich habe im Vorhergehenden einer vorläufigen Untersuchung über denselben Gegenstand in der so interessanten Arbeit der Herren Theyer und Schlosser *) nicht erwähnt, welche ebenfalls die Galle mit Salpetersäure behandelten, ebenfalls die fetten Säuren wie einen krystallinischen Körper beobachteten.

Wird Galle mit Salpetersäure behandelt und nicht, wie in gegenwärtiger Abhandlung, blofs der stickstofffreie Bestandtheil derselben, so ist natürlich die Wirkung der Säure auf alle Bestandtheile zu betrachten. Galle wird durch Säure in ein entsprechendes Natronsalz und freie Gallensäure zerlegt. Gallensäure zerlegt sich durch stärkere Säuren in ein entsprechendes Ammoniaksalz, Taurin und Choloidinsäure; Taurin ist aber selbst in concentrirter Salpetersäure unveränderlich; die Salpetersäure liefert also bei ihrer Reaction auf Galle, aufser salpetersaurem

*) Diese Annal. Bd. L S. 243.

Natron, salpetersaurem Ammoniak und Taurin, noch die Oxydationsproducte der Choloidinsäure.

Die Herren Theyer und Schlosser hatten es also bei ihren vorläufigen Versuchen mit denselben Körpern, wie ich bei meiner Untersuchung, zu thun. Der krystallinische Körper, den sie beobachteten, ist ohne Zweifel Choloidansäure gewesen, die gefundenen Zahlenresultate mufsten aber differiren, weil sie ihren Körper aus Alkohol krystallisirten, wodurch offenbar noch etwas von dem durch Wasser abscheidbaren harzartigen Körper bei der Choloidansäure als Verunreinigung blieb. Die Verbrennung ihres untersuchten Silbersalzes hat den Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnisse wie in der Choloidansäure gegeben, während die Verbrennung des Hydrates einen Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff giebt.

Unter den im Vorhergehenden abgehandelten Zerlegungsproducten der Choloidinsäure, befinden sich auch fette Säuren. Es ist dadurch eine neue Quelle gezeigt, aus welcher fette Säuren entstehen können. Man könnte von vorne herein dagegen einwenden, dafs sie aus Fett entstanden seyen, welches der Galle beigemischt und diese sauerstoffreicheren Säuren durch Salpetersäure bildete. Allein die Untersuchungen von Laurent und Bromeis *) haben gezeigt, dafs bei der Behandlung fester und flüchtiger fetter Säuren mit Salpetersäure neben andern eigenthümlichen Säuren, Korksäure als Hauptproduct entstehe. Bei meiner ganzen Untersuchung hat sich nie eine Spur dieser leicht erkennbaren Säure gezeigt, so dafs nicht zu zweifeln ist, dafs die gefundenen flüchtigen fetten Säuren von Choloidinsäure abstammen.

Laurent und Bromeis haben ferner in ihren Abhandlungen nicht, oder auf eine sehr zweifelhafte Weise angeführt,

*) Diese Annal. Bd. XXVIII S. 257 — Bd. XXXV S. 86.

dafs flüchtige Buttersäuren durch Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure entstehen. Ich habe die Versuche dieser beiden Chemiker gerade in dieser letzteren Beziehung wiederholt und besonders das untersucht, was bei der Oxydation mit Salpetersäure mit den Dämpfen der salpetrigen Säure in die Luft geht. Ich habe zwar, wie ich in einer späteren Abhandlung zeigen werde, wirklich eine reichliche Menge flüchtiger fetter Säuren erhalten, allein Korksäure war ebenfalls das nicht flüchtige Hauptproduct. Die aus der Chololinsäure erhaltene Caprin-, Caprylund Valeriansäure müssen also wirklich als ihre Zerlegungsproducte angesehen werden.

Dieses Factum steht auch im Einklange mit der Fettbildungstheorie Liebig's. Liebig erklärt die Entstehung des überschüssigen, aus den Nahrungsmitteln direct nicht stammenden, also im Körper erzeugten Fettes aus einer Zerlegung der stickstofffreien, nicht fetten Nahrungsmittel (Respirationsmittel). Man hat die Erzeugung der Buttersäure aus Zucker nach Pelouze für den sichern Beweis dafür angenommen, die neueren Versuche Boussingault's haben jeden Zweifel darüber gehoben.

Liebig zeigte ferner, dafs Galle auf zwei Wegen aus dem Körper trete; der stickstoffhaltige Bestandtheil sowie das Natron durch den Harn, der stickstofffreie ferner durch die Lungen als Kohlensäure und Wasser, d. i. auf dieselbe Weise, wie die Respirationsmittel. Wenn nun aus diesen Fett entstehen kann, so ist es bei jenem wohl auch wahrscheinlich; meine Versuche zeigen wenigstens die Möglichkeit der Entstehung fetter Säuren daraus.

Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsterin.

Das Cholsterin oder Gallenfett wird von den Chemikern in der Regel in die Reihe der fetten Körper gesetzt. Die Ursache davon ist wohl nur das Aussehen und die Krystallisirbarkeit aus Alkohol und Aether, in allen übrigen Eigenschaften ist es von

den Fetten und fetten Körpern ganz verschieden. Es ist dem Paraffin und Naphthalin ähnlicher, oder man könnte diese letzteren mit nicht weniger Grund zu den Fetten zählen. Die Verseifbarkeit ist wohl der Hauptcharacter der Fette und die dadurch bedingte Bildung von Säuren, welche noch das äufsere Ansehen der Fette behalten haben. Allein von diesen Eigenschaften zeigt das Cholsterin keine Spur, gegen Alkali ist es indifferent, und selbst durch schmelzendes Kali wird es in keine fette Säure verwandelt.

Anderseits scheint das Cholsterin keine unbedeutende Rolle im Organismus zu spielen, da es in den Hauptflüssigkeiten desselben, im Blute, im Gehirne, in der Galle, sowie fast in allen krankhaften Secreten und Producten sich findet. Jede Untersuchung, welche die Natur dieses Körpers aufklärte, mufste auch die Beziehungen andeuten zu den Substanzen, aus welchen es entsteht. Allein das Cholsterin gehört zu den indifferentesten Körpern, keinem Chemiker ist es noch gelungen, auch nur eine Verbindung desselben mit einem andern Körper darzustellen.

Pelletier und Caventou*) haben eine Gallenfettsäure (Acide cholesterique) beschrieben, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsterin entsteht. Nach den Angaben dieser Chemiker enthält die Cholsterinsäure Stickstoff und giebt ähnliche Reactionen mit andern Nitrosäuren, sie mufs daher eigentlich Nitrocholsterinsäure genannt werden. Allein seit Pelletier und Caventou ist es noch keinem Chemiker gelungen, die Cholsterinsäure wieder zu erhalten. Ich habe auch Cholsterin zu verschiedenen Malen mit Salpetersäure behandelt, habe die Versuche auf alle mögliche Weise der Menge des Cholsterins, der Stärke der Salpetersäure, sowie der Dauer der Operation nach verändert, und habe nie eine Spur eines krystallinischen Körpers

*) Annal. de Chim. et de Phys. Bd. VI S. 401 und diese Ann. Bd. VI S. 24.

erhalten. Das Cholsterin, das ich anwendete, habe ich selbst aus Gallensteinen dargestellt und auf alle mögliche Weise gereinigt. Pelletier und Caventon erzählen nichts von einer Schwierigkeit bei der Darstellung ihrer Cholsterinsäure, ich mufs daher der Meinung seyn, dafs diese französischen Chemiker einen andern Körper als Cholsterin, oder vielleicht unreines Cholsterin mit Salpetersäure behandelten, wodurch die Bildung ihrer Nitrocholsterinsäure veranlafst wurde.

Meine Versuche über die Wirkung der Salpetersäure auf Cholsterin sind folgende:

Wird Cholsterin mit verdünnter oder mäfsig starker Salpetersäure gemischt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction Statt. Erwärmt man aber die Salpetersäure, so findet bald, wie bei Choloidinsäure, eine heftige Einwirkung Statt. Das Cholsterin verwandelt sich in einen braungelben, harzigen Körper, der sich nach und nach in der Salpetersäure auflöst.

Unterbricht man die Reaction zu verschiedenen Momenten, oder modificirt man den Versuch, dafs man die Menge oder Stärke der Salpetersäure ändert und untersucht man die Producte, so findet man nie eine Spur eines krystallinischen Körpers, die Erscheinungen der Zersetzung bleiben immer dieselben.

Im Ganzen bin ich bei dieser Reaction eben so verfahren, wie oben bei Choloidinsäure beschrieben wurde. Ich gofs die Salpetersäure, welche sich in der Vorlage verdichtete, so lange wieder zurück, als noch eine Reaction Statt fand, zuletzt gofs ich eben so Wasser auf und destillirte die flüchtigen Producte von dem nicht flüchtigen Rückstande ab.

In der Vorlage sind aufser Salpetersäure ebenfalls Essigsäure und Spuren flüchtiger Buttersäuren. Ich schied sie eben so wie bei Choloidinsäure. Die Essigsäure war nach allen ihren Eigenschaften unzweifelhaft zu erkennen. Die flüchtigen Säuren der Butter waren in so kleiner Menge vorhanden, dafs ich ihre Gegenwart nur erkennen konnte, indem ich die Essigsäure

ätherificirte. Der erhaltene Essigäther hatte stets den deutlichen Beigeruch von Butter- und Capronäther.

Der nicht flüchtige Rückstand in der Retorte wurde ebenfalls, sowie bei Choloidinsäure, mit Wasser vermischt, wodurch sich ebenfalls eine kleine Menge eines weichharzigen Körpers abschied, den ich nicht untersuchte, der aber durch mehrmaliges Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser ganz verschwand.

Der letzte Rückstand oder das Hauptproduct dieser Reaction, welches beim Mischen mit Wasser sich nicht mehr trübte, ist gelblich und bildet beim Trocknen eine zähe, gummiartige Masse. Es ist dasselbe Hauptproduct, dieselbe nicht flüchtige Säure, welche bei der Oxydation der Choloidinsäure, durch Salpetersäure, mit Oxalsäure gemengt zurückblieb, mit allen Eigenschaften, welche ich oben angeführt habe, nämlich jene Säure, welche ich eben deßhalb Cholsterinsäure nenne.

Es gaben 0,621 Grm. cholsterinsaures Silberoxyd 0,3325 Grm. Silber.

	berechnet	gefunden
Atom des Salzes	2508	2524
Wasserfreie Säure	1056	1072
Silberoxyd in Procenten	57,87	57,51.

Bei der Analyse gaben :

I. 0,550 Grm. Salz gaben 0,482 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

II. 0,553 Grm. Salz gaben 0,488 Grm. Kohlensäure und 0,113 Grm. Wasser.

Oder in 100 Theilen :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
8 Aeq.	Kohlenstoff	606,8	24,19	23,54	24,26
4 „	Wasserstoff	49,9	1,99	2,24	2,38
4 „	Sauerstoff	400,0	15,95	16,71	15,85
1 „	Silberoxyd	1451,6	57,87	57,51	57,51
1 „	cholsterins. Silberox.	2508,3	100,00	100,00	100,00.

Choloidinsäure und Cholsterin geben also, mit Salpetersäure oxydirt, dasselbe letzte Hauptproduct; daraus geht hervor, dafs Cholsterin zwar mit dem stickstofffreien Bestandtheil der Galle, aber nicht mit den Fetten und fetten Säuren in Zusammenhang stehe.

Ueber die Zusammensetzung des Taurins; von *Demselben*.

Das Taurin wurde von Leopold Gmelin im Jahre 1824 entdeckt und von demselben unter die stickstoffhaltigen Körper gesetzt, ohne eine nähere Angabe der Bestandtheile. Er bemerkte schon, dafs bei der trocknen Destillation das wässerige Destillat sauer reagire. Demarçay*) hat bei einer gröfseren Untersuchung der Bestandtheile der Galle zuerst eine Elementaranalyse dieses merkwürdigen Körpers unternommen und seine Zusammensetzung der Formel: $C_4\ N\ H_7\ O_{10}$, d. i. den Elementen des sauren oxalsauren Ammoniaks gleich gefunden. Pelouze und Dumas**) haben die Analyse Demarçays wiederholt und bestätigt. Diese beiden Chemiker bemerken, dafs man der Zusammensetzung nach vermuthen sollte, dafs das Taurin ein sehr veränderlicher Körper sey, die angestellten Versuche erwiesen aber das Gegentheil. Schon Gmelin beobachtete, dafs man Taurin in Schwefelsäure ohne Veränderung auflösen kann, sowie dafs Salpetersäure ohne Wirkung darauf sey. Ich habe selbst Taurin mit concentrirter Salpetersäure gekocht und es wieder unverändert durch Abdampfen daraus erhalten.

*) Diese Annal. Bd. XXVII S. 287.

**) Ebendaselbst S. 292.

Indessen blieb es doch unwahrscheinlich, dafs ein Körper, welcher 63 pC. Sauerstoff enthält und sich indifferent verhält, auf keine Weise Zerlegungsproducte gebe, welche über seine Natur näheren Aufschlufs geben könnten. Ich machte einen Versuch mit schmelzendem Kali, in welches ich Taurin eintrug. Die geschmolzene und erkaltete Masse wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; es entwickelte sich eine reichliche Menge schwefliger Säure Die angewandten Materialien waren rein, die schweflige Säure konnte also nur vom Taurin herrühren. Ein kürzerer Versuch, bei welchem Taurin auf dem Platinblech verbrannt wurde, liefs eine schwammige Kohle zurück, aus welcher sich beim Glühen schweflige Säure entwickelte. Der Schwefelgehalt des Taurins ist dadurch aufser allen Zweifel gesetzt.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels bietet Schwierigkeiten dar. Mit Salpetersäure geht es nicht, auch nicht mit Königswasser, selbst nicht bei Zusatz von chlorsaurem Kali, auch nach längerem Kochen zeigt Chlorbarium keine Schwefelsäure in der Flüssigkeit an. Der Schwefel ist im Taurin so innig gebunden, dafs nur durch Verbrennen mit Salpeter der Schwefelgehalt als Schwefelsäure bestimmt werden kann.

Die Verbrennung mit Salpeter habe ich auf verschiedene Weise vorgenommen. Die ersten Versuche machte ich in einer offenen Platinschale und trug das Taurin nach und nach in ein geschmolzenes Gemenge von salpetersaurem Natron und kohlensaurem Baryt ein. Der erkaltete Rückstand wurde mit Salpetersäure neutralisirt und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt läfst sich bekannter Mafsen schwer vollkommen auswaschen, daher bekam ich nach dieser Methode einen kleinen Ueberschufs an Schwefel.

Hierauf machte ich auf dieselbe Weise die Verbrennung mit einem geschmolzenen Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Natron. Bei diesem Verfahren erhielt ich regelmäfsig einen Verlust an Schwefel, weil sich vielleicht bei der Verbren-

nung in offener Platinschale kleine Mengen Schwefel verflüchtigten.

Zuletzt nahm ich die Verbrennung in Glasröhren vor, wie man sie zu organischen Analysen hat. Die gewogene Menge Taurin wurde mit dem gepulverten Gemenge aus salpetersaurem und kohlensaurem Natron im Mörser gemischt, in die Röhre, wie bei organischen Analysen, übergefüllt und vorsichtig verbrannt. Die rückständige Salzmasse sammt den Stücken der beim Erkalten zersprungenen Röhre wurde mit Salzsäure und Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit zur Trockne gebracht, die abgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrat erst die Schwefelsäure mit Barytsalz gefällt.

Auf diese Weise gaben :

					d. i. Schwefel in 100 Theilen :
I.	0,7895 Grm.	Taurin	1,467 Grm.	schwefels. Baryt	25,79
II.	0,603 „	„	1,1355 „	„	„ 25,99
III.	0,5777 „	„	1,082 „	„	„ 25,85
IV.	0,7933 „	„	1,449 „	„	„ 25,20
					102,83 : 4

Mittel = 25,70.

Selbst bei diesem letzteren Verfahren haben einige Versuche um mehr als ein Procent einen geringeren Schwefelgehalt gegeben, ohne dafs ein Verlust im Verfahren durch Spritzen u. s. w. nachweisbar war.

Der Gehalt von 25,7 pC. Schwefel, welcher bei früheren Analysen nicht bekannt war, konnte Veranlassung seyn, dafs auch die Bestimmungen der übrigen Elemente des Taurins fehlerhaft waren. Ich habe eine relative Stickstoffbestimmung, so wie eine nach der Methode von Varrentrapp uad Will vorgenommen; erstere gab 4 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickgas, letztere gab 11,25 pC. Stickstoff.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff gab von 0,5178 Grm. Taurin 0,366 Grm. Kohlensäure und 0,267 Grm. Wasser. Bei der relativen Stickstoffbestimmung, sowie bei der Verbrennung, war eine Röhre mit Bleihyperoxyd vorgelegt.

Die Zusammensetzung des Taurins ist also :

		berechnet		gefunden		
				Redtbchr.	Demarçay	P. u. D.
4 Aeq.	Kohlenstoff	300,0	19,2	19,28	19,27	18,90
1 „	Stickstoff	175,0	11,2	11,25	11,20	11,19
7 „	Wasserstoff	87,5	5,6	5,73	5,67	5,66
6 „	Sauerstoff	600,0	38,4	38,04		
2 „	Schwefel	400,0	25,6	25,70		
1 „	Taurin	1562,5	100,0	100,00		

und die Formel des Taurins ist :

$$C_4\ N\ H_7\ O_6\ S_2.$$

Es ist daraus ganz klar, wie es leicht möglich war, dafs die früheren Untersucher des Taurins den Schwefel übersehen konnten, da er einerseits so innig gebunden, andrerseits aber ein doppelt so grofses Atom wie Sauerstoff hat, so dafs der vernachläfsigte Schwefelgehalt mit 4 Aeq. Sauerstoff gerade aufging.

Das Taurin gehört zu den schwefelreichsten organischen Substanzen, und da es ein Zerlegungsproduct der Galle ist, so mufs die Galle selbst ein schwefelhaltiger Körper seyn und die Vorstellungen über die Function der Galle müssen eben dadurch modificirt werden.

In welcher Art der Schwefel im Taurin gebunden sey, d. i. ob das Taurin als ein Sulfurid oder als eine Verbindung einer Oxydationsstufe des Schwefels zu betrachten sey, läfst sich bei einem so indifferenten Körper, der fast allen Reactionen widersteht, schwer entscheiden. Behandelt man eine Lösung von Taurin mit salpetersaurer Silberlösung und Ammoniak, so findet

keine Spur einer Reaction Statt, eben so wenig als wenn man Taurin mit Barytwasser kocht. Offenbar aber müfste sich Barytwasser trüben, wenn der Schwefel als Schwefelsäure darin enthalten wäre. Wie schon bemerkt, wirkt Salpetersäure und Königswasser ebenfalls auf Taurin nicht, auch nicht trocknes Chlor; erhitzt man es aber in einer Kugelröhre bis zur Zerlegung, während ein Strom von trocknem Chlorgas durch die Röhre streicht, so erhält man eine kleine Menge einer Flüssigkeit, worin Schwefelsäure nachzuweisen ist. Oxydirt man Taurin mit Aetzkali und zerlegt die rückständige Salzmasse mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel scheidet sich ab, als ob man Kali mit reinem Schwefel behandelt hätte.

Notiz über eine neue Entstehungsweise der Metacetonsäure;

von *Demselben.*

Vor einiger Zeit hat Gottlieb eine neue Säure unter dem Namen Metacetonsäure $= C_6 H_5 O_3 + aq.$ beschrieben *), welche er durch Wirkung des schmelzenden Kalihydrates auf Stärke, Gummi, Zucker und Mannit erhielt, und deren eigentlichen Ursprung er aus Metaceton durch Versuche nachwies.

Die Metacetonsäure hat viele Aehnlichkeit mit Acrylsäure $= C_6 H_3 O_3 + aq.$, von der sie sich nur durch 2 Aeq. Was-

*) Diese Annal. Bd. LH S. 121.

serstoff und im Silbersalz durch die Schmelzbarkeit desselben unterscheidet, sie steht aber ihrer Formel nach in eben so nahem Zusammenhang mit Glycerin, denn es ist :

wasserfreies Glycerin	Metacetonsäurehydrat	1 Aeq. Wasser
$C_6\ H_7\ O_5$	$C_6\ H_6\ O_4$	+ HO.

Ich versuchte, ob ich nicht durch einen Selbstzerlegungsprozefs die eine oder die andere Säure aus Glycerin erhalten konnte.

Man hat schon oft versucht, Glycerin durch Hefe in Gährung zu versetzen, allein alle Versuche blieben erfolglos. Ich habe reines Glycerin in viel Wasser gelöst, mit gut ausgewaschener Hefe versetzt und in einem offenen Gefäfse mehrere Monate hindurch an einem 20 — 30° warmen Ort stehen gelassen. Nach einiger Zeit fing die Flüssigkeit an sauer zu reagiren, dabei fand eine schwache Gasentwickelung Statt; die Hefe wurde zum Theil nach oben getrieben und fing zu schimmeln an. Die freie Säure wurde von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron gesättigt, das verdampfte Wasser durch frisches ersetzt und die obenschwimmende Hefe durch Umrühren wieder in der Flüssigkeit vertheilt. Nachdem die Flüssigkeit nach längerem Stehen keine saure Reaction mehr annahm, wurde sie filtrirt und eingedampft. Die erhaltene Salzmasse war gelb gefärbt und hatte einen deutlichen Geruch nach Sauerkraut. Sie wurde mit Schwefelsäure zerlegt und aus einer Retorte destillirt. Das Destillat war milchig, stark sauer, hatte den gleichen, nur stärkern, Geruch wie das Natronsalz und setzte an der Oberfläche kleine Oeltröpfchen ab. Es wurde mit Ammoniak gesättigt und mit Silberlösung gefällt, da entstand ein reichlicher weifser Niederschlag, der sich durch Gegenwart von etwas Ameisensäure schwärzte. Der Niederschlag wurde aufgekocht und klar filtrirt, aus der erkalteten Flüssigkeit schossen kleine weifse, harte, körnige Krystalle eines Silbersalzes an, welches in der Hitze schmolz und auch sonst alle Eigenschaften des metacetonsauren Silberoxydes hatte.

0,205 Grm. dieses Salzes gaben 0,1235 Grm. Silber, daraus:

	berechnet	gefunden
das Atom des Salzes	2262	2240.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab auf 0,298 Grm. Kohlensäure 0,098 Grm. Wasser; nimmt man den daraus berechneten Kohlenstoff zu 19,89 pC. an, so ergiebt sich der gefundene Wasserstoff = 2,70 pC.

		berechnet		gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	450,0	19,89	19,89
5 „	Wasserstoff	62,5	2,76	2,70
3 „	Sauerstoff	300,0	13,26	12,78
1 „	Silberoxyd	1450,0	64,09	64,63
1 „	metacetons. Silberoxyd	2262,5	100,00	100,00.

Es entsteht also aus Glycerin durch langsame Zerlegung, durch Hefe und Luftzutritt Metacetonsäure. Eine später herauskrystallisirte Portion des Silbersalzes hatte ganz das Aussehen und die Eigenschaften des von Gottlieb beschriebenen Doppelsalzes von essigsaurem mit metacetonsaurem Silberoxyd.

Von diesem Salz gaben 0,2225 Grm. metallisches Silber = 0,1385,

	berechnet	gefunden
daraus Atomgewicht	4350	4336.

Ferner gaben 0,2985 Grm. Salz 0,193 Grm. Kohlensäure und 0,060 Grm. Wasser.

		berechnet		gefunden	
10 Aeq.	Kohlenstoff	750	17,24	17,64	$C_4\ H_3\ O_3 + AgO$
8 „	Wasserstoff	100	2,29	2,23	$C_6\ H_5\ O_3 + AgO$
6 „	Sauerstoff	600	13,80	13,26	$C_{10}\ H_8\ O_6 + 2\,AgO$
2 „	Silberoxyd	2900	66,67	66,87	
1 „	metac. Silbrox.	4350	100,00	100,00.	

Es ist das Verfahren, aus Glycerin Metacetonsäure darzustellen, der Bereitung aus Metaceton vorzuziehen. Bei letzterer

erhält man jederzeit eine so grofse Menge Essigsäure, dafs die Scheidung beider Säuren sehr umständlich ist. Zu den Eigenschaften der Metacetonsäure habe ich noch als Berichtigung hinzuzufügen, dafs sie zwar leicht, doch nicht in jedem Verhältnifs im Wasser löslich ist, denn ich habe sie auf dem gesättigten wässerigen Destillat in kleinen Oeltropfen oben aufschwimmen sehen.

Ueber die Säure des Johannisbrodes;

von *Demselben.*

Das Johannisbrod (Siliqua dulcis), die Frucht von Ceratonia Siliqua L., ist eine einheimische Frucht eines Baumes in den Südprovinzen Oesterreichs, vorzüglich auf den Inseln Bua und Lissa in Dalmatien. Die Frucht ist eine lange zusammengedrückte, nicht aufspringende Hülse, welche anfangs grün, dann gelb, endlich kastanienbraun wird. Inwendig ist sie fleischig und enthält in mehreren Abtheilungen einzelne eiförmige, zusammengedrückte, glänzende Samen. Die Frucht hat an der Aufsenseite einen schwachen aromatischen Geruch, zerbricht man sie aber und riecht zur fleischigen Substanz des Innern, so empfindet man nebenbei einen deutlichen sauren Geruch. Man bemerkt im Fleische manchmal einzelne, besonders saftig aussehende Stellen, berührt man diese mit feuchtem Lackmuspapier, so findet eine stark saure Reaction Statt. Der durch den Zuckergehalt vorzüglich süfse Geschmack der Frucht läfst nur einen schwach säuerlichen Beigeschmack.

Wenn man reinen buttersauren Baryt in kleiner Menge auf einem Uhrglase mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und wartet eine Weile, bis die erste heftige Reaction verschwunden und

nur ein schwacher Geruch mehr übrig geblieben ist und riecht nun dazu, so kann man nicht sagen, dafs man den Geruch nach Butter oder Käse empfindet, sondern man hat den reinen Geruch nach dem Fleische des Johannisbrodes. Ich habe mich wenigstens, so oft ich buttersauren Baryt auf diese Weise zu andern Zwecken zerlegte, jedesmal lebhaft an Johannisbrod erinnert, dadurch wurde ich auch veranlafst, die Säure desselben etwas näher zu untersuchen.

Klein zerschnittenes Johannisbrod wurde in einer Destillirblase mit Wasser und Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure so lange destillirt, als das übergehende Wasser noch sauer reagirte. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Lauge bis auf ein ganz kleines Volum eingedampft. Die bräunliche Lauge wurde in eine Retorte gegeben und mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure zerlegt. Es schied sich alsogleich eine reichliche Schichte einer öligen Säure ab, welche den Geruch nach Johannisbrod in concentrirtem Zustande besafs. Das Destillat wurde neuerdings für sich destillirt, um die ölige Säure rein zu erhalten. Es gingen ganz wasserklare Oeltropfen über, welche alle Eigenschaften des reinen Buttersäurehydrates besafsen.

Ein Theil des Destillates wurde mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es entstand ein reichlicher weifser Niederschlag, welcher sich nach Kurzem theilweise reducirte, wahrscheinlich von einer kleinen Menge gebildeter Ameisensäure. Der Niederschlag wurde aufgekocht und heifs filtrirt, aus der erkalteten Lösung schossen schöne perlmutterglänzende Blättchen von buttersaurem Silberoxyd an.

Es gaben 0,6525 Grm. dieses Salzes 0,3617 Grm. Silber; ferner 0,314 Grm. Salz 0,283 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser, also in 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	600,0	24,62	24,58
7 „	Wasserstoff	87,5	3,59	3,64
3 „	Sauerstoff	300,0	12,30	12,24
1 „	Silberoxyd	1450,0	59,49	59,54
1 „	buttersaur. Silberoxyd	2437,5	100,00	100,00.

Ich habe es nicht für überflüssig gefunden, die Gegenwart der Buttersäure durch die Analyse eines Salzes zu beweisen. Man hat in neuerer Zeit in faulendem Fleisch und saurem Gurkenwasser, auch im Tabakssafte Buttersäure gefunden, keiner der Chemiker hat aber aus der gefundenen Buttersäure ein dargestelltes Salz untersucht, oder doch wenigstens ein Atomgewicht davon genommen.

Ohne im mindesten die Richtigkeit der Entdeckung der Herren Wurz, Marchand und Zeise zu bezweifeln, halte ich die kleine Mühe der Untersuchung wenigstens eines Atomgewichtes eines Salzes darum nicht für unnöthig, weil bis jetzt kein äufseres Merkmal bekannt ist, wodurch mit Sicherheit kleine Mengen Buttersäure und ihre Verbindungen von der so nahe stehenden Baldrian- und Capronsäure unterschieden werden könnten.

Man kann wohl, wenn man mit gröfseren Massen des Salzes zu thun hat, durch äufsere Merkmale diese verschiedenen Säuren recht gut von einander unterscheiden, aber nicht, wenn man nur kleine Mengen oder gar Gemenge vor sich hat, wie es bei Untersuchungen der Art gewöhnlich der Fall ist. Der Geruch der abgeschiedenen Säure, sowie die Form des Barytsalzes sind entweder täuschend oder nicht charakteristisch genug.

Das Johannisbrod enthält also reine Buttersäure, und zwar in reichlicher Menge. 5 Pfund davon gaben fast ein Loth reines Buttersäurehydrat. Die Menge mag indessen nach der Qualität und dem Alter der Frucht sehr veränderlich seyn. Um sich

reine Buttersäure oder Butteräther darzustellen, kommt man mit Johannisbrod schneller zum Ziel, als wenn man dazu Butter verwendet oder den Pelouze'schen Zersetzungsprozefs befolgt.

In welcher Beziehung die Buttersäure zu den übrigen Bestandtheilen des Johannisbrodes steht, wäre eine Aufgabe für italienische Chemiker, in deren Nähe der Johannisbrodbaum wächst, welche die Bestandtheile der Frucht in verschiedenen Stadien des Reifens untersuchen könnten. Sie könnten die Frage lösen, ob auch in unreifen Früchten schon Buttersäure vorhanden, ob sie also zur Zeit schon sich findet, zu welcher die Frucht noch nicht süfs schmeckt, also noch keinen Zucker enthält, ob also nicht vielleicht hier die Buttersäure, wie in andern süfsen Früchten die gewöhnlichen Säuren, zuckerbildend auf Stärke und Holzfaser wirke, oder ob umgekehrt, wie wir uns jetzt vorzustellen berechtigt sind, beim Reifen durch eine Art Gährung aus den indifferenten Bestandtheilen erst Buttersäure gebildet werde.

Ueber die Extractivstoffe des Harns;

von Prof. Dr. *Scherer* in Würzburg.

(Im Auszuge vorgetragen bei der 23. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Nürnberg.)

Unter diesem Namen hat man lange Zeit ein Gemenge von Substanzen aufgeführt, unter denen man alles das begriff, was nach Bestimmung und Ausscheidung der charakterisirteren Bestandtheile dieser Secretionsflüssigkeit nämlich, des Harnstoffs, der Harnsäure und der Salze, als eine theils in Alkohol, theils in Wasser lösliche Masse erhalten wurde. Es war dieses offenbar

eine Mischung verschiedener, theils organischer, theils anorganischer Substanzen. Unter diesen spielte die Milchsäure und deren Verbindungen lange Zeit eine bedeutende Rolle, bis durch Liebig das Nichtvorhandenseyn dieses Körpers in dem Harne nachgewiesen und ausgesprochen wurde. Auf Veranlassung des Verfassers dieses Artikels unternahm Dr. Pettenkofer eine genauere Untersuchung derjenigen Substanz, die man so lange, wegen einiger Aehnlichkeit in der Krystallform ihrer Zinkverbindung mit dem milchsauren Zinkoxyde, für Milchsäure gehalten hatte und wies nach, dafs es ein neuer, seither unbekannter Stoff von bedeutendem Gehalte an Stickstoff sey *) Auch Heintz in Berlin hat sich beinahe gleichzeitig mit Pettenkofer mit der Untersuchung dieses Stoffes beschäftigt und ist zu Resultaten gelangt, die gleichfalls diesen Körper als stickstoffreich ergaben, und somit als einen von der Milchsäure sehr verschiedenen nachwiesen **).

Als Pettenkofer obige Arbeit in meinem Laboratorium unternahm, hatte ich bereits angefangen, mich mit dem Studium des übrigen Theiles dieser Extractivstoffe, und namentlich der färbenden Bestandtheile des Harnes, zu beschäftigen, welche, wie mir eine vorläufige Untersuchung ergeben hatte, die Hauptmasse dieser sogenannten extractiven Materien ausmachen.

Ich versuchte im Anfange den, bereits von Berzelius früher verfolgten Weg zur Darstellung dieser Substanzen einzuschlagen, allein bald mufste ich zu der, durch die späteren Untersuchungen gerechtfertigten Ueberzeugung gelangen, dafs bei dem Eindampfen des Harns der gröfste Theil dieser Substanzen sich in einer Weise zersetzt, die über die eigentliche Zusammensetzung derselben nur sehr unsichere Resultate liefern konnte.

*) Vergl diese Annal. Bd. LII Heft 1.

**) Poggend. Annal. 1844 Nr. 8.

Ebenso ergab sich, dafs die Trennung durch die verschiedenen Lösungsmittel, als Aether, Alkohol und Wasser, weniger auf einer Verschiedenheit dieser Körper für sich, als vielmehr auf der Gegenwart oder der Abwesenheit von freier Säure u. s. w. beruhe.

Jeder, der sich einmal mit dem Studium solcher wenig charakterisirten und wenig gekannten Stoffe beschäftigte, weifs, welche Schwierigkeiten es hat, nur erst einen richtigen Weg zur Isolirung derselben und namentlich zur Verhütung der während der Darstellung so leicht stattfindenden Zersetzung auszumitteln.

Wenn es mir auch nicht möglich war, die fraglichen Substanzen absolut in dem Zustande zu erhalten, wie dieselben in dem Harne enthalten sind, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, wenigstens annähernde Resultate erlangt zu haben; Resultate, die jedenfalls das, was damit erlangt werden sollte, nämlich den Nachweis für die physiologischen und pathologischen Verhältnisse des Organismus insoferne ergeben, als alle untersuchten Körper auf eine und dieselbe Weise behandelt wurden und sie sich dennoch constant in den genannten Verhältnissen nach einer gewissen Regel verschieden ergaben.

Die Methode der Darstellung dieser Stoffe, welche ich befolgte, war im Allgemeinen folgende:

1) Frisch gelassener Harn von den verschiedensten Tageszeiten vereinigt, wurde zuerst zur Entfernung der Schwefelsäure und eines Theils der Phosphorsäure, sowie der Harnsäure, mit salpetersaurer Barytlösung versetzt und von dem entstehenden Niederschlage, worin sich zugleich der Blasenschleim befand, durch Filtriren getrennt.

2) Die filtrirte Lösung wurde mit neutraler, essigsaurer Bleilösung versetzt, so lange, bis durch dieses Metallsalz nichts mehr gefällt wurde. Der entstandene gefärbte Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen.

3) Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch etwas gefärbt

war, wurde nun mit Bleiessig vollständig gefällt und dadurch abermal ein reichlicher, jedoch weniger gefärbter Niederschlag erzeugt. Auch dieser wurde abfiltrirt und ausgewaschen.

4) Die von dem Niederschlage mit basisch-essigsaurem Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit ist nun vollkomnen farblos, enthält den Harnstoff, die überschüssigen Baryt- und Bleisalze und giebt erst bei sehr starker Concentration noch einige Färbung zu erkennen.

Der sub 1 entstandene Niederschlag besteht aus schwefelsaurem-, phosphorsaurem-, harnsaurem- und oft auch kohlensaurem Baryt, und enthält nebstdem den Blasenschleim und, wenn der Harn etwas Gallenfarbstoff führte, auch diesen. Im letzteren Falle besitzt der Niederschlag, je nach der Menge dieses Farbstoffes, eine schwach bläuliche bis grüne Farbe. Selbst im Harne gesunder Individuen, namentlich im Sommer, gaben sich deutliche Spuren des Gallenfarbstoffes zu erkennen, wenn der Niederschlag mit Salzsäure und Weingeist versetzt und erwärmt wurde. Der Weingeist färbt sich dabei deutlich grün und man kann durch Verdunstung des Weingeistes und Auswaschen des erhaltenen Rückstandes mit Wasser, den Gallenfarbstoff im festen Zustande erhalten. Mit einem Tropfen Kalihydrat in Wasser gelöst, ergiebt derselbe mit Salpetersäure dann die bekannte charakteristische Farbenveränderung.

Der sub 2 erhaltene, am stärksten gefärbte Niederschlag enthält, an Bleioxyd gebunden, nebst Chlorblei, die gröfste Menge des färbenden Extractivstoffes.

Ich versuchte anfänglich, den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, allein da hiebei auch das Chlorblei zerlegt, dadurch Salzsäure gebildet und der Farbstoff in Verbindung mit Säure in Wasser nur wenig löslich ist, so war es schwer, den Niederschlag vollständig zu zerlegen. Auch trat bei dem Concentriren der wässerig-salzsauren Flüssigkeit eine bedeutende Veränderung der Zusammensetzung des Farb-

stoffes ein, wie dieses ein vergleichender Versuch mit dem nachher zu nennenden Verfahren bewies.

Auch die dann vorgenommene Zerlegung mit kohlensaurem Natron, wodurch der Farbstoff zwar vollständig in die Lösung überging, hatte den Nachtheil einer, durch das Alkali zu sehr gesteigerten, während des Abdampfens der Lösung eintretenden Oxydation. Auch verblieb bei diesem Verfahren, wenn das Natron später durch Umwandlung in Chlornatrium entfernt wurde, immer ein grofser Theil des Farbstoffes in dem entstehenden Chlornatrium gelöst.

Am vollständigsten und, wie ich glaube, mit der wenigsten Veränderung, erhielt ich endlich den fraglichen Körper dadurch, dafs ich den Niederschlag mit Salzsäure und Alkohol erwärmte. Der Alkohol färbt sich dabei, je nach der Natur des Farbstoffes und nach der Concentration der Lösung, alsbald roth bis schwarzbraun und kann dann leicht, namentlich wenn man kalt filtrirt, von dem in Alkohol unlöslichen neugebildeten und vorhanden gewesenen Chlorblei abfiltrirt werden.

Dampft man jetzt die alkoholische Lösung im Wasserbade in flachen Schaalen möglichst schnell ein, so bleibt eine dunkelbraune bis schwarze schmierige Masse zurück, aus der die letzten Reste von Salzsäure durch Auswaschen mit destillirtem kaltem Wasser leicht entfernt werden können. Das zuerst zugegossene Wasser löst zwar, namentlich bei noch etwa vorhandener freier Salzsäure, etwas weniges auf, die Hauptmasse des Farbstoffes aber bleibt als schwarzbraune, nach dem Trocknen leicht pulverisirbare Substanz zurück. Das Pulver besitzt eine je nach der Natur des Körpers und den individuellen Verhältnissen, hellbraune bis schwarzbraune Farbe, giebt meistens, namentlich wenn das Bleisalz keine fremdartigen Substanzen enthielt, eine kaum wägbare Spur anorganischen Verbrennungsrückstandes, ist in kaltem Wasser kaum merklich löslich, etwas mehr in warmem, dagegen leicht löslich in reinen und kohlensauren

Alkalien und leicht in Alkohol, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Säure. Schwieriger löst sich dasselbe in Alkohol mit freien oder kohlensauren Alkalien. Es verbrennt mit eigenthümlichem Geruche, der sehr verschieden von dem des verbrennenden Harnes ist, sondern mehr dem des Humins gleicht, mit welcher Substanz überhaupt viele Aehnlichkeit besteht.

Die elementare Zusammensetzung dieses Körpers, bei verschiedenen Individuen, wird weiter unten nachfolgen.

Der Niederschlag sub 3, weniger gefärbt als der vorige, im Anfange amorph, nimmt meistens bald durch das in demselben enthaltene basische Chlorblei eine krystallinische Beschaffenheit an. Auf dieselbe Weise behandelt wie der vorige, liefert er ebenfalls eine, jedoch meistens geringere Menge von färbendem Extractivstoffe und das Pulver desselben ist von etwas hellerer Farbe. Diese Verschiedenheit der Farbe entspricht, wie weiter unten gezeigt werden wird, auch einer verschiedenen, elementaren Zusammensetzung.

Die sub 4 angeführte, restirende Flüssigkeit giebt nach Entfernung der Baryt- und Bleiverbindungen, mittelst Schwefelsäure, beim Concentriren unter Entweichen der Essigsäure eine gelbliche syrupartige Masse, aus der ein Theil des Harnstoffes als salpetersaures Salz herauskrystallisirt, der meiste aber in Ammoniaksalze umgewandelt worden ist. Milchsäure ist in derselben auf keine Weise zu entdecken.

Auf die angegebene Weise wurde sowohl der Harn gesunder, als an verschiedenen Krankheiten leidender Individuen behandelt und die gewonnenen Stoffe der Elementaranalyse unterworfen.

Da die fraglichen Stoffe, sowohl in ihren allgemeinen Eigenschaften, als auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzungsverhältnisse, sich am meisten den Farbstoffen und insbesondere dem Gallenfarbstoffe analog erweisen *), so glaube ich mit Recht für die-

*) Vergl. diese Ann. Märzheft 1845.

selben den Namen *Harnfarbstoff* aufstellen zu dürfen, und werde sie demnach der Kürze halber so benennen.

I. Harnfarbstoff eines gesunden dreifsigjährigen Individuums, bei gewöhnlichen Lebensverhältnissen; der Harn bernsteingelb.

a) Vom Niederschlage mit neutralem essigsaurem Bleioxyde.

0,266 Grm. Substanz gaben 0,598 Grm. Kohlensäure und 0,148 Grm. Wasser.

0,236 Grm. Substanz (vier Wochen später aus dem Harne desselben Individuums) gaben 0,545 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

0,325 Grm. Substanz gaben 0,360 Grm. Platinsalmiak. Es ergaben sich demnach für 100 Theile :

	I.	II.
Kohlenstoff *)	61,312	61,440
Wasserstoff **)	6,181	6,020
Stickstoff	7,032	7,032
Sauerstoff	25,475	25,508
	100,000	100,000.

b) Vom Niederschlage mit basisch-essigsaurem Bleioxyde :

0,268 Grm. Substanz gaben 0,557 CO_2 und 0,108 HO.

0,284 Grm. Substanz gaben 0,280 Grm. Platinsalmiak beim Verbrennen mit Natronkalk u. s. w.

Wir haben demnach :

Kohlenstoff	56,65
Wasserstoff	4,10
Stickstoff	6,25
Sauerstoff	33,00
	100,00.

II. Harnfarbstoff desselben Individuums nach drei Wochen lange fortgesetztem täglichem Gebrauche von Leberthran, behufs der Vermehrung kohlenstoffreicher Respirationsmittel.

---

*) C = 75,0.

**) H = 12,5.

a) Durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt :

0,260 Grm. Substanz gaben 0,591 CO_2 und 0,148 HO.

Also :

Kohlenstoff	61,99
Wasserstoff	6,32.

b) Durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt :

0,234 Grm. Substanz gaben 0,491 CO_2 und 0,115 HO.

Also :

Kohlenstoff	57,22
Wasserstoff	5,46.

III. Harnfarbstoff aus einem dunkel gefärbten Harne bei heftigem hektischem Fieber und Störung der Lungenfunktion.

a) Niederschlag mit neutralem essigsaurem Bleioxyde.

0,256 Grm. Substanz gaben 0,612 CO_2 und 0,152 HO.

0,370 Grm. Substanz gaben 0,396 Grm. Platinsalmiak.

Demnach :

Kohlenstoff	65,25
Wasserstoff	6,59
Stickstoff	6,79
Sauerstoff	21,37
	100,00.

b) Niederschlag mit basisch-essigsaurem Bleioxyd :

0,230 Grm. Substanz gaben 0,496 CO_2 und 0,121 HO.

Also :

Kohlenstoff	58,81
Wasserstoff	5,84.

IV. Harnfarbstoff eines dunkel gefärbten, harnsäurereichen Harns bei Leberaffektion, Hydrops Ascites und Scirrhus Mesenterii mit hektischem Fieber.

a) Niederschlag mit neutralem essigsaurem Bleioxyde :

0,384 Grm. Substanz gaben 0,926 CO_2 und 0,208 HO.

Also :

Kohlenstoff 65,76
Wasserstoff 6,01.

V. Harnfarbstoff aus icterischem Harne, nach Entfernung des Gallenfarbstoffes.

a) des neutralen essigsauren Bleies :

0,287 Grm. Substanz gaben 0,684 CO_2 und 0,181 HO. Also :

Kohlenstoff 64,99
Wasserstoff 7,00

b) des basisch-essigsauren Bleiniederschlages :

0,212 Grm. Substanz gaben 0,468 CO_2 und 0,108 HO. Also :

Kohlenstoff 60,19
Wasserstoff 5,66.

VI. Harnfarbstoff von zwei Typhuskranken. Der Harn war trüb, schwach sauer, hochroth.

a) Niederschläge mit neutralem essigsaurem Bleioxyd :

I. 0,215 Grm. Substanz gaben 0,508 CO_2 und 0,121 HO.

II. 0,396 Grm. Substanz von einem anderen Individuum gaben 0,912 CO_2 und 0,228 HO. Also :

	I.	II.
Kohlenstoff	64,43	62,80
Wasserstoff	6,30	6,39.

b) Niederschlag mit basisch-essigsaurem Bleioxyde von Nr. I. 0,314 Grm. Substarz gaben 0,668 CO_2 und 0,156 HO. Also :

Kohlenstoff 58,01
Wasserstoff 5,95.

Aus den mitgetheilten Analysen ist ersichtlich, dafs der Farbstoff des Harnes nicht gleich den übrigen Bestandtheilen dieser Secretionsflüssigkeit, z. B. Harnstoff, Harnsäure u. s. w. von stets constanter, sondern als ein in fortwährender Oxydation begriffener Körper von wechselnder Zusammensetzung ausgeschieden

wird. Dafs derselbe im Zustande der Gesundheit und bei normaler Thätigkeit des Organismus ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff ist, als in Zuständen, wo eine im Verhältnifs zu dem Stoffverbrauche nicht in gleichem Verhältnisse sich steigernde Oxydation durch die Lungen und Haut, oder Ausscheidung der genannten Elemente durch die Leber erfolgt. Dafs demnach in solchen Zuständen auch die Niere die Rolle übernimmt, den Organismus von diesem Ueberschusse an Kohlenstoff und Wasserstoff zu befreien.

Es ergiebt sich ferner in chemischer Beziehung, dafs der an Kohlenstoff und Wasserstoff reichere Theil dieses Farbstoffes durch neutrales essigsaures Bleioxyd, der an diesen Elementen ärmere Theil desselben durch basisch-essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen wird.

Weiter angestellte Versuche zeigten, dafs durch basisch-essigsaures Bleioxyd sich die ganze Menge desselben fällen läfst.

Quantitative Versuche über die relative Menge des durch beide Bleisalze fällbaren Farbstoffes habe ich bis jetzt noch nicht angestellt, und es werden dieselben auch meiner Ansicht nach kein besonders wichtiges Resultat liefern, da die Zusammensetzung des durch basisch-essigsaures Bleisalz Fällbaren auch keine constante ist, und die Menge dieses Niederschlages jedenfalls von der gröfseren oder geringeren Acidität oder Alkalität des Harns abhängt. Doch schien mir im Allgemeinen die Menge des durch Fällung mit neutralem Bleisalze erhaltenen Farbstoffes in jenen Zuständen, wo der Farbstoff höher oxydirt ist, geringer zu seyn, als in den Fällen, wo das Gegentheil Statt fand.

Dafs eine absolut gröfsere Menge an Kohlenstoff und Wasserstoff in den oben berührten krankhaften Zuständen in der Gesammtmenge des Harnfarbstoffes enthalten sey und nicht eine Ausgleichung durch relativ gröfsere Quantitäten des kohlen- und wasserstoffreichen Farbstoffes Statt findet, beweist auch folgender vergleichende Versuch.

Harn eines gesunden Individuums und der eines an Störungen in der Lungenfunktion, verursacht durch bedeutenden Druck angesammelten Wassers auf die freie Ausdehnung dieses Organes, leidenden Individuums, bei welchem zugleich gelinde Fiebererscheinungen zugegen waren, wurde zuerst wie oben mit Barytsalz und dann der sämmtliche Farbstoff durch neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd zusammen gefällt. Der Gesammtniederschlag beider Harne wurde sodann, wie schon angegeben, mit Salzsäure und Alkohol behandelt und der gewonnene Gesammtfarbstoff der Analyse unterworfen.

I. 0,217 Grm. Substanz von dem Harnfarbstoffe des gesunden Individuums, gaben 0,465 CO_2 und 0,101 HO.

0,316 Grm. Substanz gaben 0,443 Grm. Platinsalmiak.

II. 0,234 Grm. Substanz von dem Harnfarbstoffe des an Respirationsstörung leidenden Individuums, gaben 0,529 CO_2 und 0,118 HO.

0,315 Grm. Substanz gaben 0,362 Grm. Platinsalmiak.

Also in 100 Theilen :

	im gesunden Zustande. I.	im kranken Zustande. II.
Kohlenstoff	58,43	61,65
Wasserstoff	5,16	5,60
Stickstoff	8,83	7,29
Sauerstoff	27,58	25,46
	100,00	100,00.

Nebstdem, dafs der Harnfarbstoff durch die beiden genannten Bleisalze in einen an Kohlenstoff und Wasserstoff reicheren, und in einen an diesen beiden Elementen ärmeren Theil getrennt werden kann, läfst sich noch eine weitere Partie desselben aus manchem Harne direct auf die nachfolgende Weise erhalten. Besitzt nämlich ein Harn einen Theil seines Farbstoffes in sehr wenig oxydirtem Zustande, wie dieses z. B. bei dem oben sub. IV. angegebenen der Fall war, so läfst sich die am wenigsten

oxydirte Partie desselben sehr leicht dadurch erhalten, dafs man den Harn zum Kochen bringt und ihn alsdann mit concentrirter Salzsäure versetzt. Aller so behandelte Harn nimmt dabei augenblicklich, oder nach einer Minute langem Kochen, eine dunklere Farbe an, und derjenige, welcher wenig oxydirte Farbstoffe besitzt, setzt dann beim Erkalten nebst krystallinischer Harnsäure, eine ziemliche Menge dieses Farbstoffes als dunkelbraunes, selbst manchmal in's Blaue spielendes feines Pulver ab. Dieser Absatz löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol und kann dadurch von Harnsäure frei erhalten werden.

Der oben sub IV angeführte Harn nahm bei dieser Behandlung eine vollkommen violette Farbe an und setzte beim Erkalten ein Pulver von dunkelblauer Farbe ab, welches, getrocknet, einen dem Indigo ähnlichen Kupferglanz besafs und sich mit prächtig violetter Farbe in Alkohol löste. Wurde diese alkoholische Lösung abgedampft und der rückständige Körper der Elementaranalyse unterworfen, so ergab derselbe von :

0,263 Grm. Substanz 0,646 CO_2 und 0,141 HO.

0,212 Grm. Substanz 0,238 Grm. Platinsalmiak :

Kohlenstoff	66,99
Wasserstoff	5,95
Stickstoff	7,12
Sauerstoff	19,94
	100,00.

Wurde dieser Harn nach dem ersten Absatze dieses Farbstoffes noch weiter abgedampft, so setzte derselbe noch eine grofse Menge eines dunkelbraunen Farbstoffes ab, der sich gleichfalls wieder leicht in Alkohol löste.

Aus einem anderen Harne auf diese Weise abgeschiedener Farbstoff ergab :

von 0,286 Grm. Substanz 0,687 CO_2 und 0,192 HO,

und von 0,260 Grm. Substanz 0,292 Platinsalmiak. Also :

Kohlenstoff	65,51
Wasserstoff	7,45
Stickstoff	7,08
Sauerstoff	19,96
	100,00.

Dieses Verhalten der kohlenstoffreicheren Farbstoffe, läfst sich bei qualitativen Untersuchungen pathologischen Harns recht gut benützen, um sich von der Art des vorhandenen Farbstoffes und von seinem gröfseren oder geringeren Kohlenstoffgehalte auf eine schnelle Art zu überzeugen. Je dunkler nämlich der Harn bei kurzem Kochen mit Salzsäure in einem Probirröhrchen wird, und je mehr er beim Erkalten schwarzbraunen Farbstoff absetzt, desto reicher ist er an demselben und desto mehr Kohlenstoff enthält der Farbstoff. Etwa mit niederfallende Harnsäure löst sich beim Behandeln mit kaltem Alkohol nicht auf.

Gleichwie der Gallenfarbstoff durch längere Einwirkung der Luft allmälig sich oxydirt und der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt desselben sich vermindern *), so ist dieses auch beim Harnfarbstoffe der Fall. So ergab eine Partie des Harnfarbstoffs Nr. III, nach längerer Behandlung mit Salzsäure, nur noch folgende Zusammensetzung :

Kohlenstoff	62,51
Wasserstoff	5,79.

Auch durch das blofse Abdampfen des Harns, ohne Zusatz von Säure, erleidet der Harnfarbstoff bedeutende Veränderung.

Eine Quantität des Harnes sub Nr. VI, 1 der auf die oben angeführte Weise behandelt, 64,43 pC. Kohlenstoff und 6,30 pC. Wasserstoff gegeben hatte, wurde bei einer Temperatur von 60 bis 70° R. mehrere Tage lang unter stetem Ersatz des verdunsteten Wassers an freier Luft erhalten. Mit neutralem essig-

*) Vergl. meine Abhandlung über den Gallenfarbstoff in diesen Annalen, Märzheft 1845.

saurem Bleioxyd dann gefällt und die Bleiverbindung mit salzsäurehaltigem Alkohol zerlegt, wurden erhalten :

von 0,360 Grm. Substanz 0,774 CO_2 und 0,179 HO. Also

Kohlenstoff 58,63

Wasserstoff 5,52.

Es wäre nun nach dem Mitgetheilten leicht gewesen, einige neue Namen in die Wissenschaft einzuführen; allein da nach meiner Ansicht damit nichts gewonnen ist und man auf diese Weise von dreien leicht zu dreifsig kommen könnte, wenn man jeden entweder an und für sich in der Farbe etwas verschiedenen, oder durch Einwirkung von Säure oder Alkali Farbenveränderungen erleidenden Stoff mit einem eigenen Namen belegen wollte, so begnüge ich mich mit dem Nachweise, dafs der Harnfarbstoff, als ein in beständiger Metamorphose begriffener Stoff, in dem Harne von verschiedener Zusammensetzung vorkommt, und je nach dieser verschiedenen Zusammensetzung auch verschiedene Färbungen darbietet. Im Allgemeinen besitzt derselbe analog dem Gallenfarbstoffe, je nachdem er an Alkali oder an Säure gebunden ist, in seinen verdünnteren Lösungen entweder eine mehr in's Gelbe oder in's Braunrothe spielende Farbe.

Da in der letzten Zeit von Heintz und Ragsky Versuche über die Bestimmung des Harnstoffes durch Verkohlung des Harnes, mittelst concentrirter Schwefelsäure angestellt worden sind, und beide das aus den Extractivstoffen dabei sich bildende Ammoniak, und damit den Stickstoff, entweder als zu gering, um einen Fehler in der Bestimmung des Harnstoffes zu verursachen, oder als gar nicht sich bildend angegeben haben, so habe ich eine Quantität dieser extractiven Farbstoffe, nach der oben angegebenen Methode rein dargestellt, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. 0,389 Grm. dieses Farbstoffes gaben dabei 0,239 Grm. Platinsalmiak = 18,2 pC. schwefelsaures Ammoniak oder 3,91 pC. Stickstoff.

Aus den vorstehenden Untersuchungen möchten sich insbesondere für Physiologie und Pathologie folgende Schlufsfolgerungen ergeben :

1) Der gröfste Theil desjenigen, was man seither mit dem Namen Extractivstoff des Harnes bezeichnet hat, ist ein eigenthümlicher, den thierischen Farbstoffen analoger Stoff. Man kann denselben daher am einfachsten mit dem Namen *Harnfarbstoff* bezeichnen.

2) Derselbe ist in dem Harne, je nach den verschiedenen Lebensverhältnissen des Individuums, in verschiedenen Verhältnissen der elementaren Zusammensetzung enthalten.

3) Derselbe läfst sich durch verschiedene chemische Substanzen, und namentlich durch Säuren, neutrales und basisch-essigsaures Blei niederschlagen, fällt aber auch dann in den verschiedenen Harnen von verschiedener Zusammensetzung nieder.

4) Von dem Gallenfarbstoffe, der wahrscheinlich vom venösen Blute stammt, unterscheidet sich dieser Harnfarbstoff, in Beziehung auf elementare Zusammensetzung, durch einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff.

5) Es läfst sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs beide Farbstoffe, der der Galle und der des Harnes, sich aus dem Hämatin des Blutes bilden, während die übrigen mit ihnen in den genannten Flüssigkeiten vorkommenden Stoffe sich aus den sogenannten Proteïnkörpern des Blutes und der Organe bilden mögen. Eine Zusammenstellung dieser drei Farbstoffe wird dieses deutlicher machen.

	Hämatin nach Mulder	Gallenfarbstoff (Scherer)	Harnfarbstoff (Scherer)
Kohlenstoff	70,49	68,19	58,43
Wasserstoff	5,76	7,47	5,16
Stickstoff	11,16	7,07	8,83
Sauerstoff	12,59	17,26	27,58.

6) Da der Harnfarbstoff nicht immer von gleicher Zusam-

mensetzung secernirt wird, so geht daraus hervor, dafs er selbst sowohl, als derjenige Stoff, aus welchem er in dem Lebensprozesse gebildet wird, in einer fortwährenden Metamorphose begriffen ist, und zwar in einer Metamorphose, die sich hauptsächlich als Oxydation oder Verwesung kund giebt.

7) Diese Oxydation erfolgt sowohl an dem Kohlenstoff, als an dem Wasserstoff, denn auch dieser letztere zeigt sich in verschiedenen Mengen.

8) Bei längerem Genufs einer gröfseren Menge kohlenstoffreicher Nahrungsmittel, wie z. B. Fett, scheint der Harnfarbstoff bei übrigens gleichen Lebensverhältnissen etwas weniger oxydirt den Körper zu verlassen.

9) Je mehr organisches Material in einer bestimmten Zeit durch die Thätigkeitsäufserungen des Organismus verbraucht wird, ohne dafs gleichmäfsig die Acte der Respiration und Leberthätigkeit sich steigern, desto weniger intensiv scheint der Entkohlungsprozefs Statt zu finden, obschon er vielleicht extensiv stärker ist.

10) Bei der Bildung dieser verschiedenen Harnfarbstoffe scheinen ähnliche Verhältnisse obzuwalten, wie bei der Bildung von Harnsäure und Harnstoff. Auch hier finden wir bei gesteigerter Metamorphose, bei vermehrtem Verbrauche von organischem Materiale, die kohlenstoffreichere Harnsäure dann vorwalten, wenn die Funktionen der Respiration und Leberthätigkeit sich nicht gleichmäfsig steigern, d. h. wenn die Intensität ihrer Funktion mit der Extensität derselben nicht gleichen Schritt halten kann.

Die genannte Analogie mit dem Bildungsprozesse der Harnsäure ergiebt sich auch noch aus dem Umstande, dafs meistens die harnsäurereichen Urine einen an Kohlenstoff und Wasserstoff reichen Farbstoff enthalten.

Ueber den flüssigen Schleimstoff des thierischen Körpers;

von *Demselben.*

Manche thierische Stoffe kommen im normalen Zustande des Organismus stets nur in so geringer Menge vor, oder sind so schwierig von den sie begleitenden Substanzen zu trennen und im Zustande der Reinheit zu erhalten, dafs es wirklich nur als ein glücklicher Zufall betrachtet werden kann, wenn man sich einmal so viel derselben verschaffen kann, um sie in ihren Eigenschaften, in ihrer Zusammensetzung, in ihrem Verhalten gegen andere Körper zu studiren. Einer dieser Stoffe ist der flüssige thierische Schleimstoff, der höchst wahrscheinlich als das Cytoblastem der Epitelien angesehen werden kann, der ein Secretionsproduct gesunder Schleimhäute, in dem Secretum derselben in der Regel nur in sehr geringer Menge zugegen und aufserdem noch mit anderen Substanzen, wie Epitelien, Schleimkügelchen und gelatinösem, unlöslichem Schleime im gesunden Zustande, mit Eiweifs und Eiterkörperchen im kranken Zustande der secernirenden Membran, verbunden vorkommt.

Bei einem im Militärhospitale zu Würzburg verstorbenen Soldaten fand sich bei der Leichensection zwischen Trachea und Oesophagus ein neugebildeter Sack von der Gröfse eines Kindskopfes vor. Derselbe war mit einer Flüssigkeit von schmutzig-gelber Farbe gefüllt, welche dickflüssig, zähe, klebrig und stark fadenziehend war und beim Stehen kein Sediment bildete. Unter dem Mikroscope betrachtet, sah man in derselben Epitelien von fast allen Formationen, vom Schleimkügelchen bis zu den ausgebildetsten Pflaster- und Cylinderepitelien.

Mit Wasser schien sich die Flüssigkeit anfänglich nicht

mischen zu wollen; doch wurde dieses durch öfteres Umrühren und Uebergiefsen in andere Gefäfse nach und nach vollständig bewirkt; die Flüssigkeit läfst sich sodann auch, obwohl etwas schwer, filtriren und dadurch von den Epitelien befreien. Beim Kochen zeigte dieselbe weder Coagulation noch Trübung, sie wurde im Gegentheil etwas dünnflüssiger und im heifsen Zustande leichter filtrirbar.

Mit *Essigsäure* versetzt, giebt dieselbe sowohl in der Kälte, als beim Erhitzen, eine starke flockige Trübung und Ausscheidung. Der Niederschlag ist aber in einem Ueberschusse der Essigsäure weder in der Kälte noch beim Erwärmen löslich.

Salpetersäure erzeugt eine starke Fällung, die sich aber in einem geringen Ueberschusse der Säure leicht und vollständig schon in der Kälte auflöst.

Ebenso verhalten sich *Salzsäure*, *Schwefelsäure* und *dreibasische Phosphorsäure*. In den sauren Lösungen bringt *Ferrocyankalium* keinen Niederschlag hervor.

Chromsäure, sowie doppelt chromsaures Kali, bewirken keine Fällung.

Quecksilberchlorid ist gleichfalls ohne Einwirkung.

Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt nur eine schwache Trübung.

Basisch essigsaures Bleioxyd bewirkt eine starke flockige Fällung.

Alaun erzeugt eine schwache, im Ueberschusse desselben nicht lösliche Trübung.

Gallustinctur verändert die Flüssigkeit nicht.

Alkohol erzeugt ein weifses faseriges Coagulum, welches bei längerer Berührung mit Alkohol, und selbst beim Kochen mit demselben sich wieder leicht in kaltem, oder besser noch in warmem Wasser löst.

5,779 Grm. der ursprünglichen Flüssigkeit gaben, im Wasserbade vollkommen eingetrocknet, 0,653 festen Rückstand, und

dieser hinterläfst beim Verbrennen 0,050 anorganische Bestandtheile.

Es enthalten demnach 1000 Theile dieser Flüssigkeit:

Wasser	887,01
Feste Theile	112,99
	1000,00.

Von den 112,99 festen Theilen sind:

Organische Masse	104,34
Anorganische Salze	8,65
	112,99.

Auf 100 Theile festen Rückstandes kommen mithin 7,6 anorganischer Salze. Die Asche reagirte alkalisch und brauste beim Uebergiefsen mit Salzsäure.

Um den in der Flüssigkeit vorhandenen organischen Körper im Zustande vollkommener Reinheit für die Elementaranalyse zu erhalten, wurde dieselbe mit Wasser verdünnt, erwärmt und durch Filtration von den Epitelien getrennt. Die durchgelaufene klare Flüssigkeit wurde alsdann mit starkem Alkohol gefällt, das Coagulum mit Alkohol gekocht und abermal in Wasser gelöst. Es löste sich fast vollständig auf und wurde aus der filtrirten Lösung zum zweiten Male durch Alkohol niedergeschlagen. Der getrocknete und zerriebene Niederschlag mit Alkohol und Aether von Fett vollständig befreit, gab eine weifse, nicht sehr schwer zu pulvernde Masse. Bei 100° getrocknet, hinterliefsen 0,316 Grm. beim Verbrennen 0,013 weifse Asche, welche gleichfalls alkalisch war, mit Säuren befeuchtet, aufbrauste und ziemlich viel phosphorsauren Kalk enthielt.

I. 0,373 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,688 CO_2 und 0,225 HO.

II. 0,449 Grm. gaben 0,822 CO_2 und 0,269 HO.

III. 0,373 Grm. gaben 0,684 CO_2 und 0,230 HO.

0,357 Grm. gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,661 Platinsalmiak.

0,319 Grm. gaben, nach der directen Stickstoffbestimmung Liebig's nach corrigirtem Thermometer- und Barometerstande, 31,3 pC. C. Stickstoff.

Die Substanz enthält demnach in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	52,41	52,01	52,10
Wasserstoff	6,97	6,93	7,13
Stickstoff	12,82	12,82	12,27
Sauerstoff	27,80	28,24	28,50
	100,00	100,00	100,00.

Schwefel konnte nicht in der Substanz gefunden werden. Wurde die so vollkommen gereinigte Substanz in Wasser gelöst, so gab sie dieselben Reactionen, wie die ursprüngliche Flüssigkeit.

Zur Vergleichung, und insbesondere zur Ermittelung, ob der durch Essigsäure entstehende Niederschlag eine Verbindung mit dieser Säure sey, wurde aus der nach Fällung mit Alkohol und Wiederauflösung des Niederschlages in Wasser erhaltenen Lösung eine Quantität des Körpers mit überschüssiger Essigsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, sodann mit Alkohol und Aether ausgekocht und im Wasserbade getrocknet.

0,228 Grm. gaben beim Glühen 0,001 Grm. Asche. Dieselbe war neutral und bestand aus phosphorsaurem Kalke.

0,471 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,871 CO_2 und 0,287 HO.

0,476 Grm. Substanz gaben 0,748 Grm. Platinsalmiak.

Dieser Niederschlag enthielt demnach :

Kohlenstoff	50,62
Wasserstoff	6,58
Stickstoff	10,01
Sauerstoff	32,79
	100,00

und macht es demnach sehr wahrscheinlich, dafs die Substanz sich mit Essigsäure verbunden hat.

Wird eine verdünnte wässerige Lösung dieses Körpers einige Zeit lang dem freien Zutritte der Luft ausgesetzt, so bildet sich allmälig auf der Oberfläche derselben ein feines weifses, rahmartiges Häutchen, welches beim Umschütteln sich in der Flüssigkeit vertheilt und dieselbe milchig trübt, theilweise auch zu Boden sinkt.

Die oben angeführten Reactionen, das charakteristische Verhalten gegen Säuren, das Verhalten der wässerigen Lösung beim Zutritte der Luft, das Verhalten gegen Quecksilberchlorid, Chromsäure, Gallustinctur, Cyaneisenkalium und Alkohol, sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse, unterscheiden diesen Körper merklich von Albumin, Caseïn, Pyin, Gelatin und Chondrin. Dagegen hat derselbe in seinem Verhalten gegen Säuren und Luft am meisten Aehnlichkeit mit einem von mir schon früher in dem Schleime der Luftwege gefundenen und beschriebenen *). Stoffe, nur dafs bei der geringen Menge, in welcher derselbe dort stets zugegen ist, sowie bei der Gegenwart anderer schwer davon zu trennender Substanzen, eine genaue Charakterisirung desselben früher nicht möglich war.

Ich glaube daher annehmen zu dürfen, dafs diese Flüssigkeit hauptsächlich den *flüssigen löslichen Schleimstoff* enthielt, eine Annahme, die namentlich durch die bedeutende Menge von suspendirten Epitelien und Schleimkörperchen sehr unterstützt wird. Dafs die Resultate der Elementaranalyse mit denen des Schleimstoffes nach der Analyse von Kemp **) nicht ganz übereinstimmen, ist leicht erklärlich, wenn man die Art und Weise

*) Vergl. chemische und mikroscopische Untersuchungen von Prof. Dr Scherer. Heidelberg 1843 bei C. F. Winter S. 93 und 94.

**) Vergl. diese Annalen, Juliheft 1842 S. 118.

berücksichtigt, wie Kemp seinen Schleimstoff darstellte. Derselbe mufste jedenfalls eine Mischung von Schleim und Epitelien, vielleicht auch Eiweifs, auf diese Weise erhalten. Daraus möchte wohl der um 2 pC. gröfsere Stickstoffgehalt seiner Analysen zu erklären seyn. Der Wasserstoff ist von demselben zu 7,6 bis 7,9, jedenfalls zu grofs gefunden worden. Im Kohlenstoffgehalte stimmen unsere beiderseitigen Analysen überein.

Ueber das Nitranilin, ein neues Zersetzungsproduct des Dinitrobenzols;

von Dr. *J. S. Muspratt* und Dr. *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der »London chemical society« im December 1845.)

Eine grofse Reihe von Untersuchungen hat gezeigt, dafs sich die Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper vorzugsweise in zwei Formen darstellt. Diese Einwirkung besteht einmal in einer einfachen Abgabe von Sauerstoff, unter dessen Einflufs sich die behandelte organische Materie in mannichfaltiger Weise zu neuen Verbindungen gestaltet.

Aller Stickstoff der Salpetersäure wird hierbei in der Form niedrigerer Oxydationsstufen, als Stickstoffoxyd oder salpetrige Säure eliminirt. Durch geeignete Behandlung mit mäfsig concentrirter Salpetersäure verwandelt sich der *Indigo* in *Isatin*, dessen Zusammensetzung sich von der des Indigo's nur durch 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet, welche dasselbe mehr enthält.

Zimmtsäure geht in *Benzoylwasserstoff* über, indem neben gleichzeitiger Wasserbildung der Kohlenstoffüberschufs der erste-

ren durch den Sauerstoff der Salpetersäure in Form von Kohlensäure ausgeschieden wird; eine weitere Zufuhr von Sauerstoff aus der Salpetersäure verwandelt das *Bittermandelöl* in *Benzoësäure*. In allen diesen Fällen ist die Einwirkung der Salpetersäure in keiner Weise von der anderer Oxydationsmittel, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. verschieden. — Eben so häufig aber nimmt die Einwirkung dieser Säure auf organische Materien eine complicirtere Form an; sie beschränkt sich nicht lediglich auf eine Sauerstoffzufuhr, sondern neben diesem Elemente tritt gleichzeitig auch Stickstoff in die neugebildete Verbindung über.

Indigo längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure behandelt, durchläuft eine ganze Reihe von Metamorphosen, und das letzte Product, welches sich hierbei bildet, die *Pikrinsalpetersäure* (*Kohlenstickstoffsäure*) enthält auf dieselbe Quantität Kohlenstoff eine viel gröfsere Stickstoffmenge, als der Indigo ursprünglich enthalten hatte.

Zimmtsäure, *Benzoylwasserstoff* und *Benzoësäure*, sämmtlich stickstofffrei, liefern als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure eine stickstoffhaltige Säure, welche unter dem Namen *Benzoësalpetersäure* (*Nitrobenzinsäure*) bekannt ist.

Eine grofse Anzahl der auf dem bezeichneten Wege gebildeten stickstoffhaltigen Producte besitzt die Eigenschaften von Säuren. Neben den oben genannten liefsen sich die *Zimmtsalpetersäure*, die *Salicylsalpetersäure* (*Nitrosalicylsäure*, *Anilsäure*) und eine grofse Menge anderer ähnlicher anführen. Viele Chemiker haben defswegen in diesen Körpern geradezu die Gegenwart von Salpetersäure angenommen.

Berzelius betrachtet die *Kohlenstickstoffsäure* als eine copulirte Verbindung von Salpetersäurehydrat mit einem salzartigen Körper, in welchem ein anderes Salpetersäureäquivalent mit einem organischen Oxyde von der Formel :

$$C_{12}\ H_2\ N\ O_3$$

vereinigt ist. Die Pikrinsalpetersäure wäre demnach eine copulirte Säure von ähnlicher Constitution, wie die Weinschwefelsäure (saures schwefelsaures Aethyloxyd) und würde durch folgende Formel repräsentirt werden:

$$C_{12}\ H_2\ N\ O_3,\ NO_5 + NO_5,\ HO.$$

Auch in den übrigen Säuren dieser Art, welche nur ein Aequivalent Stickstoff enthalten, nimmt Berzelius die Gegenwart von Salpetersäure an. Nach seiner Ansicht würden *Benzoësalpetersäure* und *Salicylsalpetersäure* durch folgende Formeln ausgedrückt:

Benzoësalpetersäure	$C_{14}\ H_4\ O_2 + NO_5,\ HO$
Salicylsalpetersäure	$C_{14}\ H_4\ O_4 + NO_5,\ HO.$

Directe Beweise für diese Ansicht lassen sich keine anführen; in der That glauben auch einige Chemiker, dafs der Stickstoff in diesen Verbindungen nicht als Salpetersäure, sondern vielmehr als salpetrige Säure enthalten ist. Nach Mulder's Ansicht z. B. ist die Nitrobenzinsäure benzoësalpetrige Säure und ihre Constitution wird durch die Formel:

$$C_{14}\ H_4\ O_4,\ NO_3,\ HO$$

ausgedrückt.

Nicht immer indessen sind die Verbindungen, welche aus organischen Substanzen durch gleichzeitige Aufnahme von Stickstoff und Sauerstoff aus der Salpetersäure gebildet werden, saurer Natur; eine grofse Klasse von Körpern liefert unter diesen Umständen Producte, in welchen die sauren Eigenschaften der Salpetersäure vollkommen verschwunden sind. Hierher gehören eine Menge organischer Verbindungen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Wenn Benzol mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht wird, so vereinigen sich beide Körper unter Ausscheidung von Wasser zu einer völlig indifferenten Verbindung dem von Mitscherlich ent-

deckten *Nitrobenzid*. Aehnlich verhält sich *Naphtalin*, *Toluol* und eine grofse Anzahl anderer Kohlenwasserstoffe.

In welcher Form ist der Stickstoff in diesen Körpern, z. B. im Nitrobenzid, enthalten? Die vollkommene Neutralität dieses Körpers, sein ätherischer Geschmack und Geruch gaben Veranlassung, die Elemente in demselben in ähnlicher Weise geordnet anzunehmen, wie in den zusammengesetzten Aetherarten. Das Nitrobenzid wäre dieser Annahme zu Folge die Verbindung eines organischen Oxydes mit salpetriger Säure, ganz ähnlich dem *salpetrigsauren Aethyloxyd*.

Salpetrigsaures Aethyloxyd $C_4 H_5 O, NO_3$ Salpeteräther

Salpetrigsaures Benzidoxyd $C_{12} H_5 O, NO_3$ Nitrobenzid.

Diese Anschauungsweise, welche auf den ersten Blick sehr einleuchtend erscheint, verliert bei genauerer Betrachtung einen grofsen Theil ihrer Wahrscheinlichkeit.

Ganz abgesehen davon, dafs das Benzidoxyd eine rein hypothetische Verbindung ist, während wir das Aethyloxyd im freien Zustande kennen, ist auch das Verhalten beider Körper gegen Kali hinreichend, eine totale Verschiedenheit ihrer Constitution zu bezeichnen. Das salpetrigsaure Aethyloxyd wird, wie alle übrigen zusammengesetzten Aetherarten, durch Kali zerlegt; es bildet sich salpetrigsaures Kali und Alkohol (Liebig). Aus dem Nitrobenzid gelingt es nicht, durch ähnliche Behandlung wieder eine Säure des Stickstoffes zu erhalten. Eine wässerige Kalilösung läfst das Nitrobenzid vollkommen unverändert, und bei der Einwirkung von Kali, in Alkohol gelöst, oxydirt sich letzterer auf Kosten des Nitrobenzids, und neben Oxalsäure und Anilin wird *Azobenzid*, d. i. Nitrobenzid, welches seinen Sauerstoff verloren hat, gebildet *).

*) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. LIV.

Man sieht, hier ist jede Analogie zwischen salpetrigsaurem Aethyloxyd und Nitrobenzid verschwunden.

Das Nitrobenzid erleidet noch eine andere Veränderung, welche sich ebenfalls mit der Benzidtheorie in keinerlei Weise in Einklang bringen läfst. Nach den Versuchen von Deville*) geht dieser Körper durch längere Behandlung mit rauchender Salpetersäure in eine krystallinische Substanz über, welcher er den Namen *Binitrobenzid* gegeben hat. Dieser Körper**) ist im Sinne der genannten Theorie als eine Verbindung von 2 Aeq. salpetriger Säure mit einer höheren Oxydationsstufe des Benzids betrachtet worden, als eine Verbindung, deren Constitution durch die Formel :

$$C_{12}\ H_5\ O_2,\ 2\ NO_3$$

ausgedrückt werden müfste. Diese Betrachtungsweise ist aber ebenfalls nicht haltbar, da, abgesehen von allen anderen Einwürfen, welche sich gegen dieselbe erheben liefsen, die angeführte Formel, die Zusammensetzung des gedachten Körpers gar nicht ausdrückt, indem derselbe der Analyse nach nicht 5, sondern nur 4 Aeq. Wasserstoff enthält.

In den letzten Jahren haben einige französische Chemiker, Laurent an der Spitze, einer neuen Betrachtungsweise aller dieser Verbindungen Geltung zu verschaffen gesucht.

Eine grofse Anzahl von Untersuchungen hatte zu dem Resultate geführt, dafs der Wasserstoff bei manchen Verbindungen ganz oder theilweise durch eine entsprechende Anzahl von Chlor- und Bromaequivalenten vertreten werden kann, ohne dafs hierdurch eine Aenderung in den Fundamentaleigenschaften der ursprünglichen Verbindung eintritt.

---

*) Ann. de chim. et de phys. 3. sér. T. III. p. 157.

**) Berzelius Jahresbericht 1843.

Diese Regel hatte sich für eine Menge von Säuren und indifferenten Körpern gültig erwiesen, und eine Untersuchung*), welche einer von uns vor einigen Monaten veröffentlichte, hat gezeigt, dafs sie, was auf den ersten Anblick hin nur wenig wahrscheinlich erschien, auch für Körper mit basischen Eigenschaften ihre Geltung behält.

Ganz dieselbe Betrachtungsweise läfst sich nun auch auf die Producte ausdehnen, in welche viele Körper durch den Eintritt von Stickstoff und Sauerstoff aus der Salpetersäure übergehen. Diese Verbindungen lassen sich in der That als einfache Substitutionsproducte betrachten, in welchen der Wasserstoff, statt durch Chlor und Brom, durch eine aequivalente Menge Untersalpetersäure (NO_4) vertreten ist. Während bei dem Eintritte des Chlors in eine organische Verbindung der vertretene Wasserstoff durch eine andere Quantität Chlor in der Form von Chlorwasserstoffsäure entführt wird, dient bei der Behandlung mit Salpetersäure das fünfte Sauerstoffaequivalent dieser Säure zu demselben Zwecke.

Die Benzoësäure :

$$C_{14}\ H_5\ O_3,\ HO$$

liefert bei der Behandlung mit Chlor eine Säure, welche, nach der Formel :

$$C_{14}\ \left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}\ O_3,\ HO$$

zusammengesetzt, sich kaum von der vorhergehenden unterscheiden läfst. Die Nitrobenzinsäure, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Benzoësäure entsteht, ist dieser Säure ebenfalls so ähnlich, dafs sie in nicht wenigen Fällen mit derselben verwechselt worden ist. Die Zusammensetzung dieser Säure wird nach der Substitutionstheorie einfach durch die Formel:

*) Hofmann, Metamorphosen des Indigo's. Annal. der Chemie und Pharm. Bd. LIII S. 1.

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_3, HO$$

ausgedrückt, nach welcher Anschauungsweise sie mit der Chlorobenzoësäure offenbar in eine und dieselbe Linie tritt.

In ähnlicher Weise haben wir eine Chloro-, Bromo- und Nitrosalicylsäure:

Salicylsäure	C_{14}	H_5	O_5, HO
Chlorosalicylsäure	C_{14}	$\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\}$	O_5, HO
Bromosalicylsäure	C_{14}	$\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix} \right\}$	O_5, HO
Nitrosalicylsäure	C_{14}	$\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\}$	$O_5, HO.$

Die Kohlenstickstoffsäure enthält nicht weniger als 3 Aeq. Stickstoff; denken wir uns diesen ganzen Stickstoffgehalt in der Form von Untersalpetersäure, so nimmt die empirische Formel:

$$C_{12}\ H_2\ N_3\ O_{13}, HO$$

die theoretische Gestalt

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\ NO_4 \end{matrix} \right\} O, HO$$

an, wodurch sie ein einfaches Substitutionsproduct der Verbindung:

$$C_{12}\ H_5\ O, HO$$

wird, welche von Runge in dem Steinkohlentheeröl entdeckt, von Laurent später unter dem Namen *Phenylhydrat* analysirt worden ist. In der That verliert diese Verbindung unter dem Einflusse des Chlors, des Broms und der Salpetersäure ein Wasserstoffaequivalent nach dem andern, an deren Stelle wir eine correspondirende Anzahl von Chlor-, Brom- oder Untersalpetersäureaequivalenten eintreten sehen. Wir erhalten auf diese Weise eine ganze Reihe von Substitutionsproducten, als deren letztes Glied auf der einen Seite Chlorophenussäure, auf der anderen Seite Kohlenstickstoffsäure erscheint.

Phenylhydrat Phenol	C_{12}	H_5	O, HO
Bromophenassäure Bromophenol	C_{12}	H_4 Cl	O, HO
Chlorophenessäure Dichlorophenol	C_{12}	H_3 Cl_2	O, HO
Chlorophenissäure Trichlorophenol	C_{12}	H_2 Cl_3	O, HO
Chlorophenussäure Pentachlorophenol	C_{12}	Cl_5	O, HO
Nitrophenessäure Dinitrophenol	C_{12}	H_3 2 NO_4	O, HO
Nitrophenissäure Trinitrophenol Pikrinsalpetersäure	C_{12}	H_2 3 NO_4	O, HO.

Ganz dieselbe Betrachtungsweise läfst sich auch auf die Producte anwenden, welche durch die Einwirkung von Salpetersäure aus dem Benzol entstehen. Das Nitrobenzid ist einfach Benzol, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten ist; im Binitrobenzid sind, wie schon der Name andeutet, 2 Aeq. Wasserstoff eliminirt und substituirt:

Benzol	C_{12}	H_6
Nitrobenzid Nitrobenzol	C_{12}	H_5 NO_4
Binitrobenzid Dinitrobenzol	C_{12}	H_4 2 NO_4

Der chemische Charakter dieser drei Verbindungen ist nicht wesentlich verschieden.

Wie noch vor Kurzem für den Eintritt des Chlors und Broms, sehen wir auch hier wiederum das Substitutionsgesetz nur auf Säuren oder neutrale Körper angewendet und es schien nicht weniger wünschenswerth, auch in einer basischen Verbindung den Wasserstoff durch Untersalpetersäure zu vertreten, ohne dafs hierdurch der electropositive Charakter der Verbindung verloren ginge.

Es sind in der That einige Versuche in dieser Richtung gemacht worden. Vor nicht langer Zeit hat Laurent*) unter den Destillationsproducten des *Hydrobenzamids* eine neue Base aufgefunden, welche sich durch ihr hohes Atomgewicht bemerklich macht. Diese Base, welche in schönen Krystallen erhalten werden kann und von Laurent den Namen *Lophin* erhalten hat, verwandelt sich beim Sieden mit Salpetersäure in ein gelbes krystallinisches Pulver, welches offenbar als ein Substitutionsproduct des Lophins betrachtet werden mufs.

Das Lophin besitzt nach Laurent's Analyse die Zusammensetzung :

$$C_{46}\ H_{16}\ N_2.$$

Das gelbe Pulver ist nach der Formel :

$$C_{46}\ \Big\}_{3\ NO_4}^{H_{13}}\ \Big\{\ N_2$$

zusammengesetzt. In diesem Körper (*Nitrilophyl*, *Trinitrolophin*) sind, in dem Sinne der gedachten Ansicht, 3 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten; allein mit diesem Austausch sind auch alle basischen Eigenschaften des Lophins verloren gegangen; das Trinitrolophin ist ein indifferenter Körper.

Es schien uns daher von Interesse, diese Richtung einzuhalten, um wo möglich die bezeichnete Lücke auszufüllen, d. h. den Wasserstoff in einer basischen Verbindung durch Untersalpetersäure zu vertreten, *ohne den chemischen Charakter derselben zu beeinträchtigen.*

Als Gegenstand unserer Versuche wählten wir das *Anilin*, indem die charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers, seine mannichfaltigen Bildungsweisen und namentlich der erwünschte Erfolg ähnlicher Versuche hinsichtlich der Einführung des Chlors in diese Basis zu der Hoffnung zu berechtigen schienen, das gesuchte Product in dieser Richtung zu erhalten.

*) Annal. der Chem. Bd. LII S. 357.

Der Weg, welchen wir zunächst zur Darstellung des *Nitranilins* einschlugen, war begreiflich dieser, dafs wir die directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin versuchten. Dieser Weg führte uns indessen nicht zum Ziele. Mischt man Anilin mit mäfsig concentrirter Salpetersäure, so erfüllt sich die Flüssigkeit schnell mit einem Brei von Krystallen des salpetersauren Salzes; erhitzt man diese Krystalle unter Zusatz von etwas freier Salpetersäure, so lösen sie sich auf und bald stellt sich eine heftige Reaction ein; die Flüssigkeit geräth von selbst in's Sieden, wobei eine reichliche Menge salpetrigsaurer Dämpfe entwickelt wird. Läfst man diesen Oxydationsprozefs sein Ende erreichen, so hat sich, wie bekannt, das Anilin in Pikrinsalpetersäure verwandelt. War das Nitranilin auf diese Weise zu erhalten, so konnte es nur durch geeignete Unterbrechung der Einwirkung der Salpetersäure geschehen. Allein so viele Versuche wir auch anstellten, indem wir zu den verschiedensten Perioden die Einwirkung der Salpetersäure durch Wasserzusatz unterbrachen, oder indem wir Säure von verschiedener Concentration einwirken liefsen, niemals gelang es uns, eine bestimmt charakterisirte Verbindung zu erhalten. Entweder war die Operation nicht weit genug vorgeschritten und beim Verdünnen mit Wasser schied sich das meiste Anilin unverändert wieder aus, oder die molekulare Construction des Anilins hatte schon eine totale Veränderung erlitten und Wasser schied alsdann harzartige Niederschläge aus, welche viel eher saure, als basische Eigenschaften besafsen. Wir verliefsen daher bald diesen Weg der directen Einwirkung der Salpetersäure, da auch die Chlorbasen nicht durch directe Behandlung mit Chlor, sondern nur indirect erhalten werden konnten und versuchten die Methode, welche bei der Erzeugung dieser letzteren Verbindungen zum Ziele geführt hatten.

Nachdem die Thatsache festgestellt war, dafs sich das *Isatin* bei der Destillation mit Kalihydrat in *Anilin* verwandelt, hatte

sich die Erzeugung des *Chloranilins* und *Bromanilins* aus dem *Chlorisatin* und *Bromisatin* von selbst ergeben; es war nicht unwahrscheinlich, dafs, gelang es uns, den Wasserstoff des Isatins theilweise durch Untersalpetersäure zu vertreten, oder mit anderen Worten das *Nitrisatin*:

$$C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$$

zu erhalten, die Destillation dieses Körpers mit Kalihydrat das gesuchte *Nitranilin* liefern würde.

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 4(KO, HO) = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 4(KO, CO_2) + 2H.$$

$$\underbrace{C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4}_{\text{Nitrisatin}} + 4(KO, HO) = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitranilin.}} + 4(KO, CO_2) + 2H$$

Wir studirten daher die Einwirkung der Salpetersäure auf Isatin, allein wir fanden bald, dafs der gelbe Körper, welcher sich bei dieser Einwirkung bildet, nicht mehr ein einfaches Substitutionsproduct des Isatins ist, sondern dafs er einer der kohlenstoffärmeren Körperfamilien angehört, die aus der Indigoreihe entspringen. Die Destillation dieses Körpers, unter Mitwirkung des Kalihydrats, konnte daher begreiflich das gewünschte Resultat nicht liefern.

Noch ein dritter Weg schien sich darzubieten, um das Nitranilin darzustellen.

Eine der mannichfaltigen Quellen des Anilins ist die zerstörende Destillation der *Anthranilsäure*, welche bei dieser Umbildung einfach zwei Aequivalente Kohlensäure verliert. Isomer mit der Anthranilsäure ist das von Cahours*) vor nicht langer Zeit beschriebene *Salicylamid*.

*) Ann. der Chem. Bd. LII S. 337.

Die Zusammensetzung beider Körper wird durch die Formel:

$$C_{14}\ H_7\ N\ O_4$$

ausgedrückt. Erlitt das Salicylamid durch die Wärme dieselbe Zersetzung wie die Anthranilsäure, so war eine Aussicht vorhanden, das Nitranilin durch die Destillation des gleichfalls von Cahours kürzlich dargestellten *Nitrosalicylamids* (Anilamids) zu erhalten:

$$\underbrace{C_{14}\ H_5\ O_4, NH_2}_{\text{Salicylamid.}} - 2\ CO_2 = C_{12}\ H_5, NH_2 = \underbrace{C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin.}}$$

$$\underbrace{C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\} O_4, NH_2}_{\text{Nitrosalicylamid.}} - 2\ CO_2 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}, NH_2 = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitranilin.}}.$$

In diesem Sinne waren einige Versuche angestellt, welche wir zu Anfange dieses Jahres veröffentlicht haben *). Die aufserordentlich kleine Menge Anilin indessen, welche die Destillation des Salicylamids geliefert hatte (die Hauptproducte derselben sind: Phenylhydrat und Ammoniak), schnitt jede Aussicht ab, durch gleiche Behandlung des Nitrosalicylamids die zur Analyse und zum hinreichenden Studium erforderliche Quantität Nitranilin zu erhalten.

Es blieb uns noch ein Mittel zu versuchen übrig. Im Eingange dieser Abhandlung wurde einer Verbindung erwähnt, welche durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf Nitrobenzid entsteht. Es ist diefs das Binitrobenzid, welches, wie bemerkt, als Dinitrobenzol:

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\2\ NO_4\end{matrix}\right.$$

betrachtet werden kann, oder was dasselbe ist, als Nitrobenzol, in welchem ein weiteres Wasserstoffaequivalent durch Untersalpetersäure vertreten ist. Die Chemiker kennen die bemerkenswerthe Umbildung, welche das Nitrobenzid unter dem Ein-

*) Muspratt und Hofmann, neue Bildungsweisen des Anilins. Annal. der Chem. Bd. LIII S. 224.

flusse reducirender Materien erleidet. Unter Wasserstoffaufnahme und Sauerstoffabgabe verwandelt es sich vollständig in Anilin. Welches Resultat liefs sich nun von der Einwirkung reducirender Agentien auf Dinitrobenzol erwarten? Hier konnten mehrere Fälle eintreten. Wurde aller Sauerstoff eliminirt, so konnte man der Analogie gemäfs auf Bildung einer Materie von der Formel :

$$C_{12}\ H_4\ N_2$$

rechnen; allein es war auch denkbar, dafs sich die Reduction nur auf das eine Aequivalent Untersalpetersäure erstrecken und dafs das andere unverändert mit in das neue Reductionsproduct übertreten, mit einem Worte, dafs sich Nitranilin :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} N$$

erzeugen könnte.

Wir waren gerade damit beschäftigt, diese Zweifel durch das Experiment zu lösen, als uns einige Versuche zu Gesicht kamen, die Zinin*) über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf *Dinitronaphtalin* (*Nitronaphtalese*) und *Dinitrobenzol* angestellt hatte, und welche unserm Vorhaben keinesweges günstig schienen. Zinin fand nämlich, dafs sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitronaphtalin ein basischer Körper bildet, der keinen Sauerstoff mehr enthält. Der Analogie nach zu schliefsen, hätte dieser Körper die Zusammensetzung :

$$C_{20}\ H_{10}\ N_2$$

haben sollen.

$$\underbrace{C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ 2\ NO_4 \end{matrix} \right\}}_{\text{Dinitronaphtalin}} + 12\ HS = \underbrace{C_{20}\ H_{10}\ N_2}_{\text{Neue Base.}} + 8\ HO + 12\ S$$

*) Erdm. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 29.

Zinin fand aber bei der Analyse des Platindoppelsalzes, dafs das Aequivalent dieses Alkaloids durch die Formel:

$$\frac{C_{20}\ H_{10}\ N_2}{2} = C_{10}\ H_5\ N$$

ausgedrückt wird, dafs also eine Spaltung Statt findet, weshalb er der neuen Base den Namen *Seminaphtalidin* gegeben hat. Das Seminaphtalidin ist ein sehr gut charakterisirtes organisches Alkali, welches mit den Säuren wohl krystallisirbare Salze bildet. Aehnliche, obwohl viel weniger bestimmte Resultate erhielt Zinin bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf *Dinitrobenzol*. Es bildete sich eine schwierig krystallisirbare Materie, gleichfalls basischer Natur, die er jedoch nicht vollkommen rein erhalten konnte. Einer annähernden Analyse zu Folge besafs diese Substanz die dem Seminaphtalidin analoge Zusammensetzung:

$$C_6\ H_4\ N.$$

Zinin erklärt jedoch selbst, dafs diese Substanz einer näheren Untersuchung bedürfe.

Diese Versuche schienen uns die letzte Aussicht abzuschneiden, das gesuchte Nitranilin zu erhalten; nichts desto weniger hielten wir eine Fortsetzung unserer Arbeit für wünschenswerth, um wenigstens die in Zinin's Untersuchung unentschieden gebliebenen Fragen zur Lösung zu bringen.

Bei dieser Fortsetzung stiefsen wir aber bald auf Erscheinungen, welche von Zinin's Beobachtungen wesentlich abwichen und uns endlich zum Ziele führten.

Zu unseren Versuchen bedurften wir vor allen Dingen eine beträchtliche Menge *Dinitrobenzol*. Die Umwandlung des Nitrobenzols in Dinitrobenzol erfolgt selbst beim Sieden mit der stärksten, rauchenden Salpetersäure nur äufserst langsam. Augenblicklich erhält man diese Verbindung, wenn man Benzol oder Nitrobenzol tropfenweise in eine Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure giefst,

so lange sich die Flüssigkeiten mit einander mischen. Wenn man diese Mischung einige Minuten im Sieden erhält, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei von Dinitrobenzol, welcher durch Waschen mit Wasser leicht von aller Salpetersäure befreit werden kann. Eine einzige Umkrystallisation aus Alkohol liefert diesen Körper in langen glänzenden, nadelförmigen Prismen von vollkommener Reinheit *).

Darstellung des Nitranilins.

Sättigt man eine alkoholische Auflösung von Dinitrobenzol mit Ammoniakgas, so nimmt dieselbe eine dunkelrothe Farbe an und nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoffsäure scheidet sich bald eine reichliche Menge von Schwefelkrystallen aus. Setzt man diese Behandlung so lange fort, bis sich nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff nur noch sehr wenig Schwefel niederschlägt, so hat man eine Lösung, welche noch eine sehr geringe Menge unverändertes Dinitrobenzol enthält; bei weitem der gröfsere Theil hat eine Umwandlung erlitten. Versetzt man

---

*) Bei einer Verbrennung dieser Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

0,2978 Grm. Dinitrobenzol gaben:,
0,4728 „ Kohlensäure
0,0650 „ Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende:

Kohle 43,26
Wasserstoff 2,42,

welche wir mit den berechneten Procenten zusammenstellen:

		Theorie		Versuch
12 Aeq.	Kohle	900,00	42,77	43,26
4 „	Wasserstoff	50,00	2,37	2,42
2 „	Stickstoff	354,00	16,82	—
8 „	Sauerstoff	800,00	38,04	—
		2104,00	100,00.	

die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich, besonders beim Abdampfen, noch eine neue Menge Schwefel (mit etwas Dinitrobenzol gemengt) nieder und aus der filtrirten Flüssigkeit wird nunmehr durch Kali eine braune Materie ausgeschieden, welche sich auf dem Boden des Gefäfses zu einer harzartigen Masse vereinigt.

Diese Materie wurde nun mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis alles Alkali entfernt war. Sie löste sich leicht und vollständig in Aether und Alkohol mit rothbrauner Farbe; auch von siedendem Wasser wurde der gröfsere Theil aufgenommen, ein kleinerer Theil aber blieb stets in Gestalt eines braunen Harzes ungelöst. Die siedende wässerige Lösung besafs eine schöne orangegelbe Farbe; beim Erkalten schieden sich aus derselben prachtvolle gelbe, zolllange Nadeln aus, welche nach einer nochmaligen Krystallisation als vollkommen rein betrachtet werden konnten.

Zusammensetzung des Nitranilins.

Die krystallinische Materie, welche auf dem beschriebenen Wege erhalten wurde, besitzt alle Eigenschaften einer wahren organischen Basis, allein es leuchtet auf den ersten Blick ein, dafs dieselbe ein von Zinin's Product durchaus verschiedener Körper seyn mufste. Die physikalischen Eigenschaften beider Materien können in der That nicht verschiedener gedacht werden. Die Elementaranalyse wies denn auch alsbald die absolute Verschiedenheit der beiden Körper auf das unwiderleglichste nach und zeigte, dafs die gelben Krystalle wirklich dem Körper angehören, welchen wir auf so verschiedenen Wegen vergeblich zu construiren versucht hatten.

Bei der Verbrennung der gelben Krystalle mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,3035 Grm. Substanz gaben :
0,5865 » Kohlensäure und
0,1275 » Wasser.

II. 0,3748 Grm. Substanz gaben :
0,7119 » Kohlensäure und
0,1493 » Wasser.

III. Der Stickstoff wurde der ganzen Masse nach in einer Kohlensäureatmosphäre als Volum bestimmt.
Es lieferten :
0,4260 Grm. Substanz
80 C.C. feuchten Stickstoff
bei einem Barometerstand von 324‴ und einer Temperatur von 16° C.

Diese Versuchszahlen repräsentiren folgende Procente :

	I.	II.	III.
Kohle	52,70	51,80	—
Wasserstoff	4,66	4,42	—
Stickstoff	—	—	20,52.

Diese Procente entsprechen aber genau der Formel des Nitranilins :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} N,$$

deren berechnete Werthe wir mit den gefundenen zusammenstellen :

		Theorie		Mittel d. Vers.
12 Aeq.	Kohle	900,00	52,05	52,25
6 »	Wasserstoff	75,00	4,33	4,54
2 »	Stickstoff	354,00	20,47	20,52
4 »	Sauerstoff	400,00	23,14	—
1 »	Nitranilin	1729,00	100,00.	

Um das Atomgewicht des Nitranilins zu controliren, bedienten wir uns des Platindoppelsalzes dieser Base.

Nach der Verbrennung hinterliefsen :

0,5240 Grm. Platindoppelsalz
0,1500 „ = 28,62 pC. Platin.

Abgeleitetes Atomgewicht 1739,5
Berechnetes Atomgewicht 1729,0.

Die Uebereinstimmung ist hinreichend nahe.

Die Metamorphose des Dinitrobenzols unter dem Einflufs reducirender Agentien ist also vollkommen analog der Umwandlung des Nitrobenzols. Beide fallen in der That zusammen, wenn wir das Dinitrobenzol als Nitrobenzol betrachten wollen, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten ist.

$$\underbrace{C_{12}\left\}\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.}_{\text{Dinitrobenzol.}} NO_4 + 6\,HS = \underbrace{C_{12}\left\}\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right.}_{\text{Nitranilin.}} N + 4\,HO + 6\,S$$

Eigenschaften des Nitranilins.

Es wurde bereits erwähnt, dafs das Nitranilin in siedendem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in langen gelben Nadeln krystallisirt. In kaltem Wasser ist die Base nur sehr wenig löslich, so dafs man beim Umkrystallisiren fast Alles wieder erhält. Auch in Alkohol und Aether ist das Nitranilin löslich, aus ersterem scheidet es sich in feinen haarförmigen Krystallen ab; aus ätherischer Lösung krystallisirt es weniger schön. Wird es durch Kali aus einer Auflösung in Säure geschieden, so erscheint es in gelben Flocken, welche sich unter dem Mikroscop als ein Haufwerk verfilzter Nadeln erweisen.

Bei gewöhnlicher Temperatur riecht die Base fast gar nicht, aber schon beim gelinden Erwärmen entwickelt sich ein eigenthümlich aromatischer Geruch, der nur entfernt an Anilin erinnert. Der Geschmack des Nitroanilins ist brennend süfs.

Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einem tiefgelben Oele unter Verbreitung eines gelben Dampfes, welches sich in Gestalt prachtvoll irisirender Blätter an eine kalte Fläche anlegt. Das Nitranilin sublimirt am schönsten, wenn man es in einem Wasserbade erhitzt, wobei es nicht zum Schmelzen kommt. Bei höherer Temperatur geräth es in's Sieden und destillirt fast ohne Rückstand. Die übergehende Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage oder in dem Hals der Retorte zu einer grofsblättrigen Krystallmasse. Der Siedepunkt des Nitranilin liegt höher als 285° C., der Schmelzpunkt ungefähr bei 110° C. Der Dampf desselben brennt mit leuchtender, rufsender Flamme.

Das Nitranilin ist specifisch schwerer als Wasser; es besitzt nicht die mindeste Reaction auf Pflanzenfarben; selbst das so empfindliche Rosenpapier wird nicht davon afficirt.

Aus dem Gesagten erhellt, dafs die Eigenschaften des Nitranilins in vielen Beziehungen mit denen des Anilins selbst und des Chlor- und Bromanilins übereinstimmen. Eben so wie diese Basen besitzt das Nitranilin in hohem Grade die Fähigkeit, dem Fichtenholze die charakteristische gelbe Farbe mitzutheilen. Dieselbe Farbe aber, obwohl minder stark, ertheilt es, ähnlich wie die Pikrinsalpetersäure und Nitrophenessäure, auch andern Körpern, besonders der thierischen Epidermis. Nitranilin indessen zeigt, mit Chlorkalklösung versetzt, nicht die charakteristische violette Reaction, welche das Anilin auszeichnet.

Das Nitranilin vermag keines der Metalloxyde aus seinen Verbindungen mit Säuren abzuscheiden; seine basischen Fähigkeiten sind aufserordentlich schwach; Anilin treibt das Nitranilin aus allen seinen Salzverbindungen aus.

Verbindungen des Nitranilins.

Obwohl das Nitranilin eine so schwache Basis ist, so verbindet es sich dennoch mit den Säuren zu krystallisirbaren Sal-

zen, welche dieselbe Constitution besitzen, wie die correspondirenden Anilinverbindungen. Alle diese Salze haben, wie man leicht denken kann, eine ganz entschieden saure Reaction; sie werden durch die ätzenden und kohlensauren Alkalien zerlegt, wobei die Base in krystallinischer Form ausgeschieden wird.

Um die Zusammensetzung und Natur des Nitranilins noch näher zu begründen, haben wir folgende Salze etwas genauer untersucht.

Chlorwasserstoffsaures Nitranilin.

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\} N, H\,Cl.$$

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Auflösung von Nitranilin in Chlorwasserstoffsäure verdampft. Beim Auflösen in Säure verschwindet die Farbe des Nitranilins vollkommen; man erhält eine farblose Lösung, aus welcher bei gehöriger Concentration schöne perlmutterglänzende Schuppen krystallisiren. Dieses Salz ist aufserordentlich löslich in Wasser und Alkohol.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,4055 Grm. Salz gaben
0,3350 „ Chlorsilber oder
20,37 pC. Chlor.

		Theorie		gefunden
12 Aeq.	Kohle	900,00	41,22	—
7 „	Wasserstoff	87,50	4,08	—
9 „	Stickstoff	354,00	16,22	—
4 „	Sauerstoff	400,00	15,37	—
1 „	Chlor	442,65	20,26	20,37
		2184,15	100,00.	

Saures oxalsaures Nitranilin :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} N, HO, 2 (C_2 O_3, HO).$$

Dieses Salz entsteht, wenn man eine alkoholische Nitranilinlösung mit einer Auflösung von Oxalsäure in Alkohol versetzt. Es bildeten sich gelbliche Krystalle, welche mit Aether gewaschen und auf einem porösen Ziegelstein getrocknet wurden.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

0,4985 Grm. Salz gaben
0,7550 „ Kohlensäure und
0,1790 „ Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohle 41,30
Wasserstoff 3,99.

		Theorie		Versuch
16 Aeq.	Kohle	1200,00	40,45	41,30
9 „	Wasserstoff	112,50	3,97	3,99
2 „	Stickstoff	354,00	11,93	—
13 „	Sauerstoff	1300,00	43,03	—
		2966,50	100,00.	

Diese Analyse hat einen kleinen Ueberschufs an Kohlenstoff geliefert, was bei den Substitutionsproducten der Untersalpetersäure nicht selten der Fall ist, wenn man etwas schnell verbrennt. Leider besafsen wir kein Nitranilin mehr, um das Salz nochmals darzustellen.

Es ist aber kaum zu bezweifeln, dafs das analysirte Salz die dem sauren oxalsauren Chloranilin *) entsprechende Nitranilinverbindung war.

*) Ann. der Chem. Bd. LIII S. 22.

Nitranilinplatinchlorid :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} N, H\,Cl, Pt\,Cl_2.$$

Eine wässerige Auflösung des chlorwasserstoffsauren Nitranilins wird durch Platinchlorid nicht gefällt. Wählt man dagegen eine alkoholische Lösung dieses Salzes, so scheidet sich beim Vermischen mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Doppelsalz ab, welches in Alkohol sowohl als Wasser aufserordentlich löslich ist, wefshalb es mit Aether gewaschen werden mufs.

Die Platinbestimmung dieses Salzes ist schon oben bei der Atomgewichtsbestimmung des Nitranilins angeführt worden :

		Theorie		Versuch.
12 Aeq.	Kohle	900,00	20,91	—
7 „	Wasserstoff	87,50	2,03	—
2 „	Stickstoff	354,00	8,23	—
4 „	Sauerstoff	400,00	9,30	—
3 „	Chlor	1327,95	30,86	—
1 „	Platin	1233,50	28,66	28,62
		4302,95	100,00.	

Die anderen Salze des Nitranilins haben wir nicht näher untersucht, indem es nur darauf ankam, die Zusammensetzung und die obwohl schwach, doch bestimmt ausgesprochene basische Natur dieses Körpers näher zu begründen.

Ueber die *Zersetzungsproducte* des Nitranilins haben wir bis jetzt sehr wenige Versuche angestellt.

Salpetersäure zerlegt das Nitranilin mit Heftigkeit; nach längerem Sieden wird es in eine Säure verwandelt, die wir bis jetzt nicht näher charakterisirt haben. Es ist kaum zu bezweifeln, dafs sie Pikrinsalpetersäure ist.

Giefst man Brom auf Nitranilin, so verwandelt sich dieses unter starker Temperaturerhöhung und lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure in eine braune harzartige Masse, welche aus Alkohol in gelblich gefärbten Krystallen anschiefst. Dieser Körper, welcher sich nicht in Wasser löst, ist vollkommen neutral; er verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen. Er ist offenbar Nitrodibromanilin, die dem Tribromanilin entsprechende Verbindung:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N.$$

Wir haben indessen keine Analyse dieses Körpers unternommen.

Die Darstellung des Nitranilins scheint uns von einigem Interesse für die Streitfrage der Substitutionen, über welche sich die Chemiker noch immer nicht haben einigen können. Verlassen wir in der That diese Ansicht bei der Betrachtung des Nitralinins, so verlieren wir auch die letzten Anhaltspunkte, welche uns einige Einsicht in die Constitution dieses Körpers und seine Beziehungen zum Anilin zu gestatten vermögen.

In dem Nitranilin hat die Anilingruppe einen neuen Zuwachs erhalten. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der bis jetzt dargestellten Glieder dieser Gruppe:

Anilin	C_{12}	H_7	N
Chloranilin	C_{12}	$\left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\}$	N
Dichloranilin	C_{12}	$\left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$	N
Trichloranilin	C_{12}	$\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\}$	N
Chlorodibromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix} \right\}$	N

Bromanilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N$
Dibromanilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}N$
Tribromanilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}N$
Nitranilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N$
Nitrodibromanilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\\Br_2\end{matrix}\right\}N$ (?)

Zum Schlusse dieser Abhandlung möge uns noch eine Bemerkung über den Körper gestattet seyn, welchen Zinin bei gleicher Behandlung des Dinitrobenzols erhalten hat. Diese Materie:

$$C_6\ H_4\ N$$

ist offenbar das letzte Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Dinitrobenzol, während das Nitranilin das erste ist. Zinin's Verbindung wird sich ohne Zweifel auch durch anhaltende Einwirkung von reducirenden Agentien auf Nitranilin erhalten lassen:

$$\underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitranilin.}} + 6\ HS = \underbrace{2\ C_6\ H_4\ N}_{\text{Semianilin.}} + 4\ HO + 6\ S$$

Wir haben diesen Versuch bis jetzt nicht angestellt.

Die kleine Quantität harzartiger Materie, welche zurückblieb, als wir das rohe Product der Einwirkung des Schwefelammoniums auf Dinitrobenzol in siedendem Wasser lösten, war wahrscheinlich ebenfalls nichts Anderes, als die von Zinin beschriebene Verbindung.

Untersuchung einiger Cyanverbindungen des Eisens;

von *Alexander W. Williamson*, Phil. Dr.

(Gelesen vor der »Chemical society« London im Februar 1846.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die verschiedenen Substanzen, welche man mit dem allgemeinen Namen Berlinerblau bezeichnet, nach den gebräuchlichen Methoden dargestellt, keine reinen Eisenverbindungen sind, sondern eine nach den Umständen ihrer Bildung veränderliche Quantität Kalium enthalten.

Ob dieses Kalium als Verunreinigung oder als wesentlicher Bestandtheil zu betrachten sey, und in letzterem Falle, welche Rolle ihm zugeschrieben werden soll, sind Fragen, zu deren Beantwortung mehrseitige Versuche angestellt worden sind. — Unter diesen Versuchen sind besonders zu erwähnen die von Gay-Lussac*) und von Berzelius**).

Gay-Lussac fand das mit niederfallende Cyankalium so fest an dem Berlinerblau gebunden, dafs es sich durch Auswaschen nicht davon trennen liefs; denn als er das Waschen so lange fortgesetzt, bis alles Kalium entfernt war, so hatte er im Rückstande kein Berlinerblau mehr. Hieraus zieht er den Schlufs, dafs selbst das reinste Berlinerblau Kalium enthalte.

Berzelius erhielt durch drei Wochen lang fortgesetztes Auswaschen eines Niederschlags von Ferrocyankalium mit Eisenoxydlösung eine vollkommen kaliumfreie Substanz, welche noch dieselbe Farbe besafs, wie der ursprüngliche Niederschlag; das in den späteren Perioden des Auswaschens durchgegangene Wasser enthielt Ferridcyankalium, woraus er schliefst, dafs

*) Pogg. Bd. XXI S. 490.

**) Pogg. Bd. XXV S 385.

durch die fortgesetzte Einwirkung der Luft eine Oxydation des Eisens Statt gefunden habe, wobei sich dieses Salz bildete; dafs also eine Zersetzung des ursprünglichen Niederschlags vor sich ging, unter welcher das Kalium entfernt wurde.

Ohne den Beweis einer Analyse, oder irgend einer bezeichnenden Reaction, läfst es sich wohl nicht annehmen, dafs der Rückstand nach dieser zersetzenden Einwirkung noch die Zusammensetzung des Berlinerblaus hatte.

Hiernach stimmt Berzelius darin mit Gay-Lussac überein, dafs blofs durch eine Zersetzung des Berlinerblaus alles Kalium daraus entfernt werden könne. Die Art der Zersetzung ist zwar bei dem Berzelius'schen Versuch, wo der Rückstand nach der Zersetzung noch eine blaue Farbe besafs, eine andere gewesen als bei dem Gay-Lussac'schen, wo durch die Einwirkung eines vermuthlich alkalischen Waschwassers *) der Rückstand aus Eisenoxyd bestand; beide führen aber zu demselben Schlusse.

Zwei von Berzelius analysirte Berlinerblauarten zeigten folgende Zusammensetzung. Eine lösliche gab nach Befreiung von gelbem und rothem Blutlaugensalz, die ihr durch die Darstellungsmethode beigemengt waren : auf 2 At. Kalium beinahe 12 Atom Eisen. Eine unlösliche enthielt auf 2 At. Kalium 16 At. Eisen. Die erste dieser Substanzen betrachtet er als eine Verbindung von 2 At. Blutlaugensalz mit 3 At. Berlinerblau :

$$2\,(Fe\,K_2\,Cy_3) + 3\,(Fe_7\,Cy_9).$$

Die zweite als eine Verbindung von 1 At. Blutlaugensalz mit 2 At. Berlinerblau :

$$Fe\,K_2\,Cy_3 + 2\,(Fe_7\,Cy_9).$$

Der grofse Meister spricht sich übrigens dahin aus, dafs man noch fernere Aufschlüsse über die Natur dieser kaliumhal-

*) Wie Gay-Lussac selbst annimmt. Pogg. Bd. XXI S 491.

tigen Cyanide zu suchen habe, als durch diese zwei Formeln gegeben werden.

Ich erlaube mir nun die Resultate einiger Versuche vorzulegen, die ich unter der Leitung des Hrn. Prof. v. Liebig zu dem Zwecke anstellte, einige weitere Aufklärungen über die Rolle, welche das Kalium in diesen Verbindungen spielt, zu erhalten, und ferner, um die kaliumfreien Verbindungen, deren Existenz man aus theoretischen Gründen angenommen, aber noch nicht nachgewiesen hat, wo möglich darzustellen und analytisch zu untersuchen.

Man weifs, dafs bei der Destillation der Blausäure aus Ferrocyankalium eine weifse Materie zurückbleibt, welche alles Eisen des Blutlaugensalzes und eine bedeutende Quantität Kalium enthält; dafs sie der Luft ausgesetzt allmälig von der Oberfläche aus eine blaue Farbe annimmt, welcher Procefs durch die Gegenwart einer freien Säure sehr befördert wird; es bildet sich hierbei, wie schon Gay-Lussac beobachtete, ein Kaliumsalz der zugesetzten Säure. Diese Substanz besteht, nach Versuchen von Mitscherlich (siehe Lehrbuch), welche Hr. Geiger im hiesigen Laboratorium zu bestätigen Gelegenheit hatte, aus 3 Aeq. Cyan, verbunden mit 2 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Kalium. Ich habe ebenfalls diese Zusammensetzung durch folgenden Versuch bestätigt gefunden.

2,372 Grm. trocknes Blutlaugensalz wurden mit einer dem Kaligehalte aequivalenten Menge Schwefelsäure und mit Wasser destillirt, bis keine Blausäure mehr überging. Der Rückstand von dieser Behandlung wurde unter Abhaltung der Luft ausgewaschen, getrocknet und in einem Platintiegel behutsam mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wodurch alles Cyan zersetzt und das Kalium und Eisen in schwefelsaure Salze verwandelt wurden. Die wässerige Lösung dieser Salze mit Ammoniak gefällt, filtrirt, eingeraucht und geglüht, gab 0,532 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 10,08 pC. Kalium, statt 10,67, was die obige Zusammensetzung verlangt. Diese Uebereinstimmung ist genügend.

Die Verbindung kann betrachtet werden als Ferrocyankalium, worin 1 At. Kalium durch Eisen vertreten ist und also durch folgende Formel ausgedrückt :

$$Cfy \left\{ \begin{matrix} Fe \\ K \end{matrix} \right\};$$

sie verhält sich auch ganz wie eine solche Verbindung, denn durch Behandlung davon mit Kali erhält man, unter Ausscheidung von Eisenoxydul, reines Ferrocyankalium. Ich werde sie in den folgenden Zeilen Ferrocyaneisenkalium nennen.

Die blaue Substanz, in welche dieses Salz durch Oxydation verwandelt wird, ist irriger Weise für Berlinerblau gehalten worden; sie unterscheidet sich aber, wie ich zeigen werde, in ihrer Zusammensetzung wesentlich davon.

Ihre Bildung geht äufserst leicht vor sich, denn sie wird bedingt durch jedes Reagens (wie Chlor, Salpetersäure oder Schwefelsäure neben Sauerstoff), welches dem weifsen Salze Kalium entzieht.

Zu ihrer Darstellung bedient man sich am zweckmäfsigsten einer verdünnten Salpetersäure, die aus etwa 1 Volum concentrirter Säure und 20 Volumen Wasser besteht. In dieser Flüssigkeit vertheilt man reines Ferrocyaneisenkalium und erwärmt unter öfterem Umrühren das Gemenge in einer offenen Schaale. Bei niederer Temperatur geht keine sichtbare Einwirkung vor sich, sobald aber bis zu einigen Graden unter der Kochhitze erhitzt ist, stellt sich unter schneller Veränderung der Farbe eine zuerst geringe, aber schnell zunehmende Stickoxydgasentwickelung ein. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, mufs die Schaale vom Feuer entfernt werden, um eine zu heftige Einwirkung zu verhindern, wodurch man eine Beimengung einer andern Substanz bekommen würde. Die Einwirkung einmal angefangen, fährt, bei richtig getroffenem Verhältnifs zwischen Säure und weifsem Salze, ohne weitere Erwärmung so lange fort, bis die Umwandlung in die blauen Substanz vollständig ist. Sollte da-

gegen die Farbe zu erkennen geben, dafs noch etwas weifses Salz übrig bleibt, so setzt man noch etwas Säure zu und erwärmt, wo nöthig, von Neuem. Um ganz sicher zu verfahren, mufs man zur Probe eine kleine Portion mit Kali zersetzen; enthält das hierdurch ausgeschiedene Eisenoxyd etwas Oxydul, so mufs von Neuem mit Salpetersäure behandelt werden; eine zu weit geschrittene Zersetzung zeigt sich daran, dafs die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit Ferridcyankalium enthält, in welchem Falle man mit einer neuen Portion von vorne anfangen mufs.

Auf diese Art erhält man einen wunderschönen, violettblauen Körper, welcher weniger Kalium enthält, als der vorhergehende. Die Mutterlauge enthält salpetersaures Kali, aber keine Spur von Eisen. Eine nach dieser Methode dargestellte Substanz wurde auf das Filtrum geworfen und so lange ausgewaschen, als die durchgehende Flüssigkeit beim Verdampfen auf polirtem Platinblech noch einen Rückstand hinterliefs. Die Verbindung war durch diese Behandlung nicht im mindesten verändert, sie hatte dieselbe Farbe wie zuerst und gab an Salzsäure kein Eisenoxyd ab. Sie wurde bei 100° getrocknet behufs der Analyse, deren Gang ich jetzt mit wenigen Worten beschreiben will.

Ein lange anhaltendes gelindes, zuletzt aber verstärktes Glühen in einem offenen Porzellanschälchen, verbrannte das Cyan vollständig. Aus dem hierdurch entstandenen Gemenge von Eisenoxyd und kohlensaurem Kali, wurde durch Kochen mit wiederholt erneuertem Wasser das Alkali ausgezogen und als Chlormetall bestimmt. Das ungelöste wurde als Eisenoxyd bestimmt. Das Cyan wurde indirect gefunden und zwar durch Vertheilen einer gewogenen Menge der Verbindung in Wasser und Zersetzen mit Kali. Das hierbei ausgeschiedene Eisenoxydhydrat wurde bestimmt; es mufste nothwendig der Quantität Cyanid entsprechen, denn alles Cyanür blieb in Auflösung in Form von Blutlaugensalz.

I. 3,417 Grm. gaben 0,694 Grm. Chlorkalium und 1,603 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 10,6 pC. Kalium und 32,4 Eisen.

II. 4,225 Grm. gaben 0,871 Grm. Chlorkalium und 1,986 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 10,87 pC. Kalium und 32,5 Eisen.

Mit Kali behandelt, gaben :

I. 3,744 Grm. 0,940 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 17,43 pC. Eisen als Cyanid.

II. 6,125 Grm. 1,585 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 17,94 pC. Eisen als Cyanid.

Die Formel : $Cy_6\ Fe_4\ K + 4$ aq. verlangt :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
Fe_4	108,8	32,0	32,4	32,5
K	39,2	11,5	10,6	10,9.
Durch Kali fällbar :				
Fe_2	54,4	16,0	17,4	17,9.

Der Mangel an Kalium, sowie entsprechender Ueberschufs an Eisen, erklären sich genügend aus der unvollkommenen Trennung durch Wasser. Der Ueberschufs des dem Cyanid entsprechenden Eisenoxyds wurde durch eine Verunreinigung davon mit dem zu seiner Fällung angewandten Kali verursacht. Um übrigens jeden Zweifel über die Richtigkeit der aus diesen Zahlen abgeleiteten Formel zu beseitigen, wurden folgende Verbrennungen mit gröfster Sorgfalt in chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

I. 0,427 Grm. gaben 0,331 Grm. Kohlensäure und 0,046 Grm. Wasser, entsprechend 21,14 pC. Kohlenstoff und 10,78 Wasser.

II. 0,320 Grm. gaben 0,247 Grm. Kohlensäure und 0,036 Grm. Wasser, entsprechend 21,05 pC. Kohlenstoff und 11,15 Wasser.

III. 0,721 Grm. gaben 0,559 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser, entsprechend 21,14 pC. Kohlenstoff und 11,3 Wasser.

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	21,2	21,14	21,05	21,14
4 HO	36	10,59	10,78	11,15	11,3.

Die Uebereinstimmung ist hier genügend

Diese Verbindung zeichnet sich besonders durch ihre prachtvolle violettblaue Farbe aus; in dünnen Schichten, wie man sie durch Suspension in Wasser erhält, ist sie mit grüner Farbe durchsichtig. Es mangelt ihr im trocknen Zustande fast gänzlich der Kupferglanz, der beim Berlinerblau so augenfällig ist.

Sie ist zu betrachten als Ferridcyankalium, worin 2 At. Kalium durch Eisen vertreten sind, und verhält sich zu der weifsen Verbindung, aus der sie dargestellt wird, gerade wie das Gmelin'sche Salz zum Blutlaugensalz. Die Art ihrer Bildung ist auch dieselbe, denn es treten hierbei 2 At. Ferrocyaneisenkalium, unter Abgabe eines Atoms Kalium zusammen, gerade wie in jenem Falle Blutlaugensalz :

$$2\left(\mathrm{Cfy}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\right) + \mathrm{Cl} = 2\ \mathrm{Cfy}\left\{\begin{matrix}2\ \mathrm{Fe}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\} + \mathrm{K\ Cl.}$$

Wir können sie nach der angenommenen Nomenklatur Ferridcyaneisenkalium nennen.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs sie von Kali zersetzt wird unter Bildung von Ferrocyankalium und Ausscheidung von Eisenoxydhydrat. Man sieht leicht ein, dafs bei dieser Reaction die 2 At. Eisen durch 3 At. Kalium vertreten werden, während der Sauerstoff des Kalis von dem Eisen gebunden wird.

Beim Erwärmen mit einer Lösung von Blutlaugensalz verwandelt es dieses in Ferridcyankalium; bei einem Ueberschusse der blauen Verbindung bleibt sogar keine Spur Blutlaugensalz zurück. 3,473 Grm. Ferridcyaneisenkalium wurde in einem Ueberschusse von Blutlaugensalz vertheilt und längere Zeit damit digerirt. Abfiltrirt, zeigte es sich in ein schwachblaues Pulver verwandelt und gab 1,39 Grm. schwefelsaures Kali, ent-

sprechend 0,624 Grm. Kalium, während es vor der Behandlung mit Blutlaugensalz nur 0,411 enthielt. Die Reaction geht also dadurch vor sich, dafs dem Blutlaugensalz Kalium entzogen wird und das Ferridcyaneisenkalium sich zur Hälfte in Ferrocyaneisenkalium verwandelt. Es läfst sich sogar diese Reaction mit Vortheil anwenden, um Ferridcyankalium von grofser Reinheit darzustellen, denn man vermeidet hierbei die beiden Nachtheile, welche die Zersetzung durch Chlor darbietet, nämlich erstens die für die Krystallisirung störende Beimengung von Chlorkalium, und zweitens die Bildung der bekannten grünen Substanz, welche bei dem geringsten Ueberschusse von Chlor entsteht. Man kann natürlich das blaue Salz beliebig oft zu derselben Operation anwenden, es braucht nur zur Wiederherstellung mit Salpetersäure erwärmt zu werden.

Durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure, verwandelt sich die blaue Verbindung in eine dunkel sammtgrüne, welche immer noch etwas Kalium enthält und cyanreicher ist. Dieser schöne Körper ist schwer aufzubewahren, indem er durch die Einwirkung des Lichts eine Reduction erleidet und allmälig blau wird. Er wurde zur Analyse mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis zur vollständigen Zerstörung des Cyan, das Eisen als Oxyd, das Kalium als schwefelsaures Salz bestimmt.

I. 2,966 Grm. gaben 1,527 Grm. Eisenoxyd und 0,147 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 35,72 pC. Eisen und 2,23 Kalium.

II. 3,172 Grm. gaben 1,637 Grm. Eisenoxyd und 0,159 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 35,97 pC. Eisen und 2,25 Kalium.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab es folgende Resultate:

I. 0,421 Grm. gaben 0,361 Grm. Kohlensäure und 0,058 Grm. Wasser, entsprechend 23,3 pC. Kohlenstoff und 13,6 aq.

II. 0,151 Grm. gaben 0,129 Grm. Kohlensäure und 0,020 Grm. Wasser, entsprechend 23,2 pC. Kohlenstoff und 13,3 aq.

Versucht man eine zu diesen Zahlen passende Formel auszurechnen, so findet man den Kaliumgehalt zu gering, um ihn als wesentlichen Bestandtheil bei der Verbindung betrachten zu können, er beträgt nur 1 At. zu 24 Eisen. Es wurde daher sein Aequivalent Eisen zu dem übrigen Eisen addirt, und auf diese Art erhält man Zahlen, welche ziemlich genau der Formel: $Cy_7\ Fe_5 + 5$ aq. entsprechen, wie man aus folgender Zusammenstellung sieht:

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	23,14	23,3	23,2
Fe_5	136	37,5	37,17	37,27
5 HO	45	12,4	13,6	13,3.

Mit kaustischem Kali behandelt, giebt dieser Körper, unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat, eine braunroth gefärbte Auflösung, die sowohl von Eisenoxydul-, als von Eisenoxydsalzen blau gefällt wird. Erhitzt man diese Flüssigkeit zum Kochen, so fällt Eisenoxyd heraus, während ihre Farbe heller wird. Der Vorgang bei dieser Reaction ist mir unbekannt. Die Farbe hat übrigens grofse Aehnlichkeit mit der, welche man durch Vermischen von Ferridcyankalium und Eisenoxydlösung erhält.

Dieselbe Reaction mit Kali giebt die von Pelouze durch Zersetzung von Ferrocyankalium mit Chlor dargestellte grüne Verbindung, für welche er die empirische Formel: $Fe_3\ Cy_4$ angiebt. Nimmt man mit vielen Chemikern an, dafs diese Verbindung dem Magneteisen analog zusammengesetzt sey, also: $Fe_2\ Cy_3 + Fe\ Cy$, so könnte man die von mir analysirte Substanz betrachten als eine doppelt so viel Cyanid haltende, also $2\ (Fe_2\ Cy_3) + Fe\ Cy$. Ich wage übrigens nicht, irgend eine Meinung darüber auszusprechen, ob sie als eigenthümliche Verbindung anzusehen sey oder nicht.

Es ist bekannt, dafs man zu technischen Zwecken durch Zersetzung von Ferridcyankalium mit einem Eisenoxydulsalze eine sehr geschätzte blaue Farbe bereitet, welche in England nach ihrem Entdecker den Namen „Turnbulls blue« trägt.

In dieser Verbindung, welche sich von gewöhnlichem Berlinerblau schon durch ihre Farbe unterscheidet, hat man wie in jenem, die Gegenwart von Kalium nachgewiesen, ohne aber irgend eine Beziehung davon zu der Zusammensetzung des Körpers aufzufinden.

Ich habe nun diese Substanz mit grofser Sorgfalt dargestellt und der Analyse unterworfen. Eine verdünnte Lösung von mehrmals umkrystallisirtem Ferridcyankalium wurde unter beständigem Umrühren mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gemengt, deren Menge nicht hinreichte, um alles rothe Salz zu zersetzen. Das Waschen wurde mit besonderer Sorgfalt ausgeführt, da ich einerseits alle zu der Zusammensetzung des Salzes nicht gehörenden Substanzen vollständig entfernen mufste, anderseits aber zu vermeiden hatte, dafs durch irgend einen fremden Einflufs Bestandtheile des Niederschlags in auflöslicher Gestalt übergehen konnten, wie bei dem Berzelius'schen Auswaschen an der Luft der Fall war. Diesen Zweck gelang es mir ganz einfach auf die Art zu erreichen, dafs ich unter vollständiger Abhaltung der Luft mit destillirtem Wasser auswusch. Das Gefäfs, in welchem die Fällung ausgeführt worden, war ein hoher, mit geschliffenem Rande versehener Glascylinder, welchen die Flüssigkeit vollständig füllte; durch Aufpressen einer ebenen, mit Talg geschmierten Glasplatte, wurde ein luftdichter Verschlufs daran bewerkstelligt und nun abgewartet, bis sich der Niederschlag zu Boden gesenkt hatte; alsdann wurde die Flüssigkeit abgehoben und das Gefäfs mit frischem, von Luft befreitem Wasser aufgefüllt und wieder zugedeckt. Nachdem dieses Auswaschen mehrmals wiederholt war, zeigte sich die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit blau gefärbt. In dem Glauben, eine Auflö-

sung von Berlinerblau vor mir zu haben, warf ich sie auf ein Filtrum und fand, dafs sie unverändert durchlief. Um aber keinen Zweifel darüber zu lassen, ob sie wirklich eine Auflösung war, brachte ich sie nunmehr in einen Filtrirapparat, bei dem mittelst eines nach Belieben veränderlichen hydrostatischen Drucks sie durch eine Lage von sechsfach zusammengelegten, von Leinwand getragenen Papieres getrieben wurde. Sie zeigte sich beim Heraustreten hiervon vollkommen entfärbt. Das Waschen wurde so lange fortgesetzt, bis das farblos abfiltrirte Waschwasser auf Platin keinen sichtbaren Rückstand beim Verdampfen hinterliefs.

Spätere Versuche zeigten mir, dafs diese Operation unbeschadet des Resultats sich durch heifses Wasser schneller und bequemer ausführen läfst; denn es nimmt in diesem Falle der Niederschlag eine schwerere Beschaffenheit an und senkt sich viel leichter und vollständiger zu Boden.

I. 1,706 Grm. dieser Substanz gaben 0,828 Grm. Eisenoxyd und 0,189 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 33,6 pC. Eisen und 4,96 Kalium.

II. 1,870 Grm. gaben 0,909 Grm. Eisenoxyd und 0,221 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 33,7 pC. Eisen und 5,3 Kalium.

Der Durchschnitt dieser Zahlen, nämlich 33,65 pC. Eisen und 5,2 pC. Kalium, stehen im Verhältnifs von 9,3 At. Eisen auf 1 At. Kalium. Ich werde weiter unten zeigen, wie diese Zahlen zu betrachten sind. Wir sehen vorläufig ein, dafs sie eine andere Zusammensetzung, als die des Ferridcyaneisenkaliums bezeichnen.

Ich suchte nun die Fällung auf eine solche Art vorzunehmen, dafs wo möglich alles Kalium des Gmelin'schen Salzes durch Eisen vertreten werden sollte, was mir dadurch gelang, dafs ich den in einem Ueberschusse von Eisenchlorür gebildeten Niederschlag längere Zeit mit einer Lösung dieses Salzes digerirte. Diese Substanz auf dieselbe Weise ausgewaschen, wie bei

der vorhergehenden ausführlich beschrieben wurde, zeigte sich, obgleich nicht vollkommen kaliumfrei, doch mit einem so geringen Gehalte, dafs er nicht bestimmbar war, oder wenigstens ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden konnte; sie wurde an der Luft getrocknet und analysirt.

I. 0,765 Grm. gaben 0,383 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 34,6 pC. Eisen.

II. 0,763 Grm. gaben 0,379 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 34,4 pC. Eisen.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

I. 0,535 Grm. gaben 0,344 Grm. Kohlensäure und 0,155 Grm. Wasser, entsprechend 17,5 pC. Kohlenstoff und 28,9 pC. Wasser.

II. 0,563 Grm. gaben 0,359 Grm. Kohlensäure und 0,157 Grm. Wasser, entsprechend 17,4 pC. Kohlenstoff und 27,9 pC. Wasser.

III. 0,477 Grm. gaben 0,307 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser, entsprechend 17,5 pC. Kohlenstoff und 28,2 pC. Wasser.

Das Verhältnifs von 5 Aeq. Eisen und 6 Aeq. Cyan verlangt auf die durchschnittlich gefundene Eisenmenge (34,5 pC.), 18,2 pC. Kohlenstoff statt des gefundenen 17,5. Bedenkt man, dafs hierbei die Fehler der Eisenbestimmung zu denen der Verbrennung addirt sind, so sieht man, dafs die Uebereinstimmung genügt. Ich habe aus dem Grund keine Formel für den gefundenen Wassergehalt ausgerechnet, weil ich mich durch die grofse Zersetzbarkeit der Verbindung genöthigt fand, sie ohne scharfes Trocknen zu analysiren, weil sonst unvermeidlich einige Blausäureentwickelung Statt findet, wodurch der Rückstand mit Eisenoxyd verunreinigt wird.

Durch kaustisches, sowie durch kohlensaures Kali, wird diese Verbindung im frisch bereiteten Zustand, unter Ausscheidung von Eisenoxydoxydul und Bildung von Ferrocyankalium zersetzt.

Es wurde eine beliebige Menge frisch gefällter und ausgewaschener Substanz mit kohlensaurem Kali zersetzt; das abfiltrirte Eisenoxydoxydul wog nach langem Glühen an der Luft 1,627 Grm. Die Flüssigkeit eingekocht und wie gewöhnlich mit Schwefelsäure behandelt, lieferte 1,077 Grm. Eisenoxyd. Das Verhältnifs von 3 zu 2 verlangt 1,623 und 1,082. Von 5 At. Eisen sind also durch die Einwirkung des Alkalis 3 ausgefällt worden, verbunden mit den 4 Atomen Sauerstoff des Kalis, welches ihre Stelle vertritt. Die zwei übrigen Eisenatome sind also in der Zusammensetzung des Radicals enthalten.

Ich gehe nun zur Betrachtung der Verbindungsart dieser Elemente über. Es ist bekannt, dafs Ferridcyankalium durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff reducirt wird, d. h. es verwandelt sich durch Aufnahme von Wasserstoff in ein Gemenge von 3 Atomen Blutlaugensalz und 1 At. Ferrocyanwasserstoffsäure:

$$\left.\begin{matrix} 4\ \mathrm{Cfy}\ 6\ \mathrm{K} \\ 2\ (\mathrm{HS}) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3\ (\mathrm{Cfy}\ 2\ \mathrm{K}) \\ \mathrm{Cfy}\ 2\ \mathrm{H} \\ 2\ \mathrm{S}. \end{matrix}\right.$$

Diese Reducirbarkeit des Gmelin'schen Salzes ist aber eine Eigenschaft, welche von wesentlichem Einflufs auf die Natur des Products seyn kann, wie man aus einem lehrreichen Versuch Liebig's ersieht. Dieser Versuch ist folgender: Zu einer kochenden Lösung von Ferridcyankalium wurde Eisenoxydullösung in einer zur Zersetzung des ganzen Cyanids unzureichenden Menge geschüttet; man bekam Ferrocyankalium in Auflösung und einen Niederschlag von eigentlichem Berlinerblau:

$$\left.\begin{matrix} 4\ \mathrm{Cfy}\ 6\ \mathrm{K} \\ 4\ (\mathrm{FeO}) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3\ \mathrm{Cfy}\ 4\ \mathrm{Fe}\ \text{Berlinerblau} \\ \mathrm{Cfy}\ 2\ \mathrm{K} \\ 4\ \mathrm{KO}. \end{matrix}\right.$$

Durch Ueberlegung dieser Reaction wird man auf eine neue Betrachtungsweise der oben analysirten Verbindung geführt, welche sowohl im kalihaltigen, als auch im kalifreien Zustande ihre Zusammensetzung ausdrückt. Wenn nämlich 1 At. Eisensalz mehr hinzukommt, als in dem Schema angenommen wurde,

so mufs es mit dem Blutlaugensalz Ferrocyaneisenkalium bilden, welches in dem schon gebildeten Berlinerblau vertheilt, ein Gemenge darstellt, welches Eisen und Kalium in dem Verhältnifs enthält wie die analysirte Substanz :

$$\left.\begin{matrix} 4\ Cfy\ 6\ K \\ 5\ FeO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3\ Cfy\ 4\ Fe \\ Cfy\ Fe\ K \end{matrix}\right. + 5\ KO.$$

Bei einem Ueberschusse von Eisenoxydullösung wird auch das zweite Atom Kalium durch Eisen vertreten und das Gemenge von Berlinerblau und Ferrocyaneisen enthält Eisen und Cyan im Verhältnifs von 5 zu 6, wie gefunden. Dieses stützt sich auf die Annahme, dafs Berlinerblau (3 Cfy 4 Fe) sich bei der Fällung in der Kälte jedesmal bildet, wie unter den beschriebenen Umständen in der Kochhitze geschieht.

Im entgegengesetzten Falle wäre eine einfache Vertretung des Kaliums im Gmelin'schen Salze durch Eisen anzunehmen:

$$2\ Cfy\ 3\ K + Fe\ Cl = 2\ Cfy\ 3\ Fe + 3\ K\ Cl$$

$$4\ Cfy\ 6\ K + 5\ Fe\ Cl = 4\ Cfy \left\{\begin{matrix} 5\ Fe \\ K \end{matrix}\right. + 5\ K\ Cl.$$

Also in dem einen Falle Ferridcyaneisen, im andern ein Doppelsalz hiervon mit Ferridcyaneisenkalium.

Die Ausscheidung von Eisenoxydoxydul durch Kali, spricht scheinbar zu Gunsten der Ansicht, dafs der kaliumfreie Niederschlag aus Berlinerblau und Ferrocyaneisen bestehe, welche eine solche Reaction geben müfsten; denn hätte die Substanz die Zusammensetzung von Ferridcyaneisen, so wäre zu erwarten, dafs durch Behandlung mit Kali Eisenoxydul ausgeschieden und das Gmelin'sche Salz gebildet werde. Man müfste es denn so erklären, dafs eine Reduction des Ferridcyankaliums durch Eisenoxydul vor sich gehe :

$$\left.\begin{matrix} 2\ Cfy\ 3\ K \\ KO \end{matrix}\right. + 3\ FeO = 2\ (Cfy\ 2\ K) + Fe_3\ O_4.$$

Sowie durch die Einwirkung von Eisenoxydul das rothe Salz zu dem gelben reducirt wird, zeigt sich auch bei Behandlung

von gelbem Salz mit Eisenoxydlösung eine Umwandlung zum rothen. Der Versuch ist folgendermafsen angestellt worden: Mit einer kochenden Lösung von Ferrocyankalium wurden einige Tropfen Eisenchlorid gemischt und die Flüssigkeit mit sammt dem Niederschlage einige Zeit erwärmt; die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Eisenoxydullösung einen tiefblauen Niederschlag:

$$\left.\begin{matrix} 3\ (\mathrm{Cfy}\ 2\ \mathrm{K}) \\ \mathrm{Fe_2\ O_3} \cdot \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2\ \mathrm{Cfy}\ 3\ \mathrm{K} \\ \mathrm{Cfy}\ 2\ \mathrm{Fe.} \end{matrix}\right. + 3\ \mathrm{KO}$$

Ich habe nun, soweit es mir möglich war, die Gründe für jede Betrachtungsweise darzulegen gesucht, und überlasse somit die Sache dem Urtheile competenterer Richter.

Zunächst versuchte ich die Methode, welche zur Darstellung eines kaliumfreien Turnbulls blue sich so gut bewährt hatte, nämlich das Digeriren des Niederschlags mit einem Ueberschufs des zur Fällung angewandten Eisensalzes auch auf das eigentliche Berlinerblau anzuwenden; gofs eine verdünnte Auflösung von Blutlaugensalz zu einem grofsen Ueberschufs von warmem Eisenchlorid und digerirte das Gemenge mehrere Stunden lang zusammen. Dieser Niederschlag, nachdem er durch Dekantiren ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser nichts mehr aufnahm, gab bei der Analyse auf 0,707 Grm. Eisenoxyd 0,057 Grm. schwefelsaures Kali, welche Zahlen im Verhältnifs sind von 1 At. Kalium auf etwas mehr als 27 Eisen. Wollte man diese als eine bestimmte Verbindung betrachten, so müfste folgende die Formel dafür seyn:

$$3\ (3\ \mathrm{Cfy}\ 4\ \mathrm{Fe}) + 3\ \mathrm{Cfy} \left\{\begin{matrix} 3\ \mathrm{Fe} \\ \mathrm{K.} \end{matrix}\right.$$

Es gelang mir aber, so lange Kalium gegenwärtig war, auf keine Art, eine Beimengung davon im Niederschlag zu vermeiden. Es blieb mir daher zuletzt kein anderes Mittel übrig, als dafs ich die Fällung mit reiner Ferrocyanwasserstoffsäure vornahm.

Die Säure wurde bereitet durch Mengen einer von Luft

befreiten Lösung von Blutlaugensalz mit etwa ihrem gleichen Volum Salzsäure und Fällen mit Aether. Nachdem sie abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen worden, bedurfte die Säure nur noch einer Lösung in absolutem Alkohol und nochmaliger Fällung mit Aether, um vollkommen rein erhalten zu werden. Nach dem Trocknen wurde sie in Wasser gelöst und mit einem Ueberschusse Eisenchlorid gefällt. Dieser Niederschlag unterscheidet sich von gewöhnlichem Berlinerblau nur durch eine etwas dunklere Farbe. Nach dem Auswaschen wurde er bei 30 — 40° getrocknet.

I. 1,400 Grm. in einem Porzellanschälchen verbrannt, gaben 0,6487 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 32,1 pC. Eisen.

II. 1,0365 Grm. gaben 0,481 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 32,0 pC. Eisen.

III. 1,0035 Grm. gaben 0,463 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 31,8 pC. Eisen.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :

I. 0,6934 Grm. gaben 0,4405 Grm. Kohlensäure und 0,1919 Grm. Wasser, ensprechend 17,3 pC. Kohlenstoff und 27,9 Wasser.

II. 0,415 Grm. gaben 0,269 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser, entsprechend 17,7 pC. Kohlenstoff und 28,6 pC. Wasser.

III. 0,364 Grm. gaben 0,233 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser, entsprechend 17,4 pC. Kohlenstoff und 28,0 pC. Wasser.

Stickstoffbestimmung :

I. 0,4065 Grm. nach Varrentrapp und Will's Methode verbrannt, lieferten 1,3077 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 20,2 pC. Stickstoff und 0,574 Platin.

II. 0,543 Grm. gaben 1,780 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 20,6 pC. Stickstoff und 0,780 Platin.

Beistehende Zusammenstellung zeigt die Uebereinstimmung mit der Formel $Fe_7\ Cy_9$:

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
Fe_7	190,4	31,56	32,1	32,0	31,8
C_{18}	108	17,87	17,3	17,7	17,4
N_9	126	20,83	20,2	20,6	—
20 HO	180	29,74	27,97	28,6	28,0.

Zu jeder Verbrennung wurde frisch dargestellte Substanz angewandt. Der kleine Ueberschufs von Eisen, sowie Verlust an Kohlenstoff und Stickstoff, rühren unstreitig daher, dafs trotz der angewandten Vorsichtsmafsregeln eine geringe Zersetzung beim Trocknen Statt fand, wobei sich Cyanwasserstoffsäure verflüchtigte, die sogar durch ihren Geruch zu erkennen war und sich eine entsprechende Menge Eisenoxyd bildete. Im Schema ist also der an Eisen gebundene Sauerstoff als Wasser berechnet worden, woher auch weniger Wasser gefunden wurde. Diese Zersetzung geht äufserst leicht vor sich und erklärt die Bildung des sogenannten basischen Berlinerblaus, eines Körpers, den man als Verbindung von Berlinerblau mit Eisenoxyd betrachtet, über den uns übrigens sehr wenig bekannt ist :

$$3\ Cfy + 4\ Fe + 3\ HO - 3\ Cy\ H = 2\ Cfy\ 3\ Fe + Fe_2\ O_3.$$

Durch die Einwirkung des Lichts wird Cyan aus dem Berlinerblau getrieben, wie schon de Saussure beobachtete. Dieses geschieht auch bei andern cyanreichen Verbindungen, von denen ich weiter unten ein auffallendes Beispiel beschreiben werde. Mit Kali behandelt, giebt es Blutlaugensalz, unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat. Versuche, bei denen diese Zersetzung mit getrockneter Substanz quantitativ ausgeführt wurde, gaben mehr durch Kali ausgefälltes Eisenoxyd, als die Formel der reinen Substanz verlangt. Diefs erklärt sich aber aus dem Umstande der Bildung des eben erwähnten basischen Berlinerblaus.

In wässeriger Kleesäure löst sich das Berlinerblau leicht auf; diese Flüssigkeit wird durch kohlensaures Kali zersetzt, indem ihre blaue Farbe in eine braunrothe übergeht. Erst beim Kochen fällt Eisenoxyd nieder, welches 0,6 des im Berlinerblau enthaltenen beträgt. Eine ungewogene Menge getrocknetes Berlinerblau wurde in Kleesäure gelöst; durch Zersetzen mit kohlensaurem Kali und Kochen fielen 0,208 Grm. Eisenoxyd nieder, die Flüssigkeit enthielt noch 0,137 Grm. Das Verhältnifs von 3 zu 2 verlangt 0,207 und 0,138. Bei einer zweiten Bestimmung wurden 0,274 Grm. durch kohlensaures Kali gefällt, während 0,174 Grm. in der Flüssigkeit blieben, das Verhältnifs von 3 zu 2 verlangt 0,268 und 0,179. Diese Reaction mit Kleesäure verdiente wohl weiter untersucht zu werden. Auffallend ist dabei, dafs nach Abfiltriren des durch Kali gefällten Eisenoxyds, die Flüssigkeit mit Salzsäure einen blauen Niederschlag giebt.

Ich habe nun die Bildung des Berlinerblaus unter verschiedenen Umständen und den Einflufs, welchen diese auf seine Zusammensetzung ausüben, zu beschreiben gesucht, während ich dem Umstande der Gegenwart des Kaliums besondere Aufmerksamkeit widmete. Es scheint mir diese Gegenwart von Kalium nicht blofs Sache von rein wissenschaftlichem Interesse; sie ist auch für den Fabrikant von Wichtigkeit, denn sie übt einen grofsen Einflufs auf die Farbe des Products aus, und zwar in der Art, dafs je vorwiegender ihre Menge, um so heller sich in's Violett neigend die Farbe, und umgekehrt, je weniger Kalium in die Zusammensetzung getreten ist, eine desto dunklere aber auch stärker färbende erhält man. Unter den erwähnten blauen Körpern sehen wir, dafs der hellste und für sich auffallendste die aus dem Blausäurerückstand dargestellte Verbindung ist : 2 Cfy $\left\{\begin{matrix}2\ Fe \\ K.\end{matrix}\right.$ Diesem zunächst steht der im Ueberschufs von Ferrid-

cyankalium durch Eisenoxydullösung gebildete Niederschlag : 4 Cfy $\left\{\begin{matrix}5\ Fe\\ K.\end{matrix}\right.$ Die nächste Stufe bildet eine aus Ferridcyankalium durch Schwefelsäure dargestellte Verbindung, zu deren Beschreibung ich sogleich übergehe, die noch weniger Kalium enthält. Am dunkelsten sind die kaliumfreien Verbindungen. Die färbende Kraft dieser Materien, worunter ich verstehe ihr verhältnifsmäfsiges Vermögen, irgend einen farblosen Stoff, mit dem sie gemengt werden, blau zu färben, steht im umgekehrten Verhältnifs mit ihrem Kaliumgehalt, aber in der Art, dafs die kaliumhaltigen weniger färben, als nach Abrechnung ihres Cyankaliums dem Reste zukäme, woraus man ersieht, dafs das Kalium keine negative Rolle darin spielt.

Versetzt man eine Auflösung von Ferridcyankalium mit concentrirter Schwefelsäure, so wird ein grüner Niederschlag gebildet, der aus Eisencyanid besteht, in dem etwas Cyankalium enthalten ist. Kocht man diesen Niederschlag längere Zeit mit überschüssiger Schwefelsäure, so ändert sich seine grüne Farbe in eine blaue um. Zur Sicherheit setzt man das Kochen einige Zeit fort, nachdem die Umwandlung vollständig erscheint. Es bildet sich hierbei auf Kosten des Cyans Ammoniak, das in der Flüssigkeit leicht nachzuweisen ist. Die Substanz wurde auf dieselbe Art ausgewaschen und getrocknet, wie ich bei der vorhergehenden beschrieb. Sie gab bei der Analyse auf 1,962 Grm. Eisenoxyd 0,049 Grm. schwefelsaures Kali, was auf über 60 At. Eisen blofs einem Atom Kalium entspricht, eine zu geringe Quantität, um wesentlich zu seyn.

I. 1,464 Grm. gaben 0,702 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 33,25 pC. Eisen.

II. 1,152 Grm. gaben 0,556 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 33,45 pC. Eisen.

III. 0,549 Grm. gaben 0,266 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 33,6 pC. Eisen.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :

I. 0,481 Grm. gaben 0,3062 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser, entsprechend 17,3 pC. Kohlenstoff und 27,2 Wasser.

II. 0,347 Grm. gaben 0,219 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser, entsprechend 17,7 pC. Kohlenstoff und 27 pC. Wasser.

Folgende Zusammenstellung zeigt den Grad der Uebereinstimmung mit der Formel : $Fe_5\ Cy_6 + 13$ aq.

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
Fe_5	136	33,2	33,2	33,4	33,6
C_{12}	72	17,6	17,3	17,7	—
N_6	84	20,5	—	—	—
3 HO	117	28,6	27,2	27,0	—

Man sieht aus dem gefundenen Wasser, dafs die Substanz weniger Wasserstoff enthielt als berechnet, dafs also auch in dieser Verbindung ein Gehalt an Eisenoxyd gewesen ist. Sie giebt mit Kali dieselbe Reaction wie Turnbulls blue, das an der Luft getrocknet worden ist, denn sie zersetzt sich, wie auch bei jener Verbindung beschrieben wurde, in Eisenoxyd und Ferrocyanwasserstoff, das vom Kali gebunden wird. Die Ursache dieser Reaction, welche sich mit der Zusammensetzung 2 Cfy 3 Fe nicht zu vertragen scheint, liegt in einer Oxydation des Eisens, welche bei Luftzutritt vor sich geht. Wir haben gesehen, dafs eine bedeutende Anzahl Wasseratome von jenem Körper zurückgehalten werden, können uns daher die Elemente davon getheilt denken zwischen dem Radikal und dem Eisen. Die Bildung davon geht also folgendermafsen vor sich :

$$2\,Cfy\ 3\,K + 3\,FeO + 4\,HO = 2\,(Cfy\,H_2)\,Fe_3\,O_4 + 3\,KO\ *).$$

*) Es ist unnöthig zu erwähnen, dafs in solchen Fällen kein freies Eisenoxydul, sondern ein lösliches Salz davon verstanden wird, dessen Säure sich mit dem Kali verbindet.

Der frische Niederschlag verhält sich wie eine solche Verbindung, nachdem er aber an der Luft gestanden hat, wird nicht mehr Oxydoxydul, sondern reines Oxyd durch Kali ausgeschieden; es mufs also nothwendiger Weise eine Oxydation Statt gefunden haben, wie wir ja bei allen Eisenoxydulverbindungen beobachten. Betrachten wir nun die analytischen Resultate, so sehen wir, dafs sie einen Sauerstoffgehalt deutlich anzeigen. Die Oxydation geht auf die Art vor sich, dafs 2 Atome des Cyanids 1 Atom Sauerstoff aufnehmen :

$$2\,[2\,(Cfy\,H_2)\,Fe_3\,O_4] + O = 4\,(Cfy\,H_2) + 3\,(Fe_2\,O_3).$$

Diese Formel drückt die Elemente aus, welche die Substanz nach dem Trocknen an der Luft enthält. Einen wahrscheinlicheren Ausdruck für ihre Zusammensetzung erhält man, wenn die Elemente dreier solcher Atome zu vier Atomen Berlinerblau und ein Atom Eisenoxyd geordnet werden.

Eine analoge Verbindung mit dem reinen, unoxydirten Turnbulls blue ist die, welche ich unter dem Namen Ferridcyaneisenkalium beschrieben habe, die man aber mit gleichem Recht als ein Salz von 2 Atom Ferrocyanwasserstoff mit 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Kali betrachten kann, denn was sehr für diese Ansicht spricht, sie enthält, wie wir gesehen haben, 4 Atome Wasser, die bei 100° nicht ausgetrieben werden.

Ich habe auch einige Niederschläge von Ferrocyankalium mit andern Metallsalzen untersucht und fand durchgängig, dafs, unter welchen Umständen man die Fällungen auch vornehmen möge, es nie gelingt, alles Kalium durch das angewandte Metall zu vertreten. Es wurde zu einem grofsen Ueberschufs von Kupfervitriollösung Ferrocyankalium gemischt, der Niederschlag, welcher die bekannte rothbraune Farbe besafs, zeigte nach vollständigem Auswaschen einen bedeutenden Kaliumgehalt. Der

entsprechende graugelb gefärbte Niederschlag von Ferridcyankalium war auch kaliumhaltig. Bei der Zersetzung mit Kali, lieferte er Ferridcyankalium und Kupferoxyd, woraus man sieht, dafs er anders zusammengesetzt wie Turnbulls blue, und eine eigentliche Ferridcyanverbindung ist. Bemerkenswerth war bei diesem Niederschlag die reducirende Wirkung des Lichtes; er war nach dem Trocknen in groben Brocken in eine Flasche gefüllt worden, die einige Wochen an einem Fenster stand, und es zeigten sich alle dem Lichte zugekehrten Stücke aufsen rothbraun gefärbt von Ferrocyankupfer.

Bei Behandlung des kaliumhaltigen Ferrocyankupfers mit Schwefelwasserstoff schien zuerst keine Einwirkung Statt zu finden, nach einiger Zeit fing diese jedoch an vor sich zu gehen, und es hatte sich nach vollständiger Zersetzung eine stark saure Flüssigkeit gebildet, die an der Luft sich allmälig blau färbte. Sie gab mit Eisenoxydlösung einen blauen Niederschlag, es mangelte ihr aber die charakteristische Reaction der Ferrocyanwasserstoffsäure, denn sie war nicht durch Aether fällbar. Erst bei dem Zusatz von Salzsäure entstand diese Reaction. Ueber Schwefelsäure trocknete sie zu einer blauen rothschimmernden Masse ein, welche mit Wasser behandelt, eine blaue Flüssigkeit gab, die einer Auflösung nicht unähnlich sah. Bei der Analyse lieferte sie auf 0,487 Grm. Eisenoxyd 0,261 Grm. schwefelsaures Kali; die Formel : 4 Cfy $\left\{\begin{matrix}7\ \mathrm{H} \\ \mathrm{K}\end{matrix}\right.$ verlangt auf das oben gefundene Eisenoxyd 0,270 pC. schwefelsaures Kali.

Ueber den Terpentincampher;

von *A. Wiggers.*

In diesen Annalen, Bd. XXXIII S. 358, habe ich eine leichte Methode angegeben, um den sogenannten Terpentincampher in beliebig grofser Quantität darzustellen. Seit der Zeit habe ich noch mehrere Erfahrungen darüber gemacht, welche der Mittheilung nicht unwerth seyn dürften.

1) *In Betreff der Bildung und Bereitung.* Die gröfste Ausbeute erhält man durch folgendes Verhältnifs : 8 Theile Terpentinöl, 2 Theile Salpetersäure von 1,25 bis 1,3 specifisches Gewicht und 1 Theil Alkohol von 80 pC. Nach starkem Durchschütteln trennt sich das trübe Gemisch von diesen drei Körpern wieder in klares, oben aufschwimmendes Oel und in das Gemisch von Salpetersäure und Alkohol. Das Durchschütteln wird zwei bis drei Tage lang, oder so lange öfter wiederholt, bis man nach nächtlicher Ruhe die Bildung von Campher bemerkt; dann ist ein weiteres Schütteln eher hinderlich als fördernd, und man läfst daher das Gemisch ruhig stehen, am besten in einer Temperatur von + 20° — + 25°. Die Bildung des Camphers findet in der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten Statt, und hat sie einmal begonnen, so schreitet sie rasch weiter, indem sich der entstehende Campher zu Krystallkrusten vereinigt, welche, wenn sie eine gewisse Gröfse erreicht haben, in der unteren Flüssigkeit zu Boden sinken, und welche um so gröfser und regelmäfsiger werden, je ruhiger das Gemisch steht. Die gröfste Menge bildet sich in den ersten vierzehn Tagen; von da an bildet sich wenigstens ½ Jahr lang immer noch Campher, aber viel langsamer und defshalb in regelmäfsigeren Krusten. Durch Sonnenlicht kann man die Bildung fördern, aber sonderbar

genug nur dann, wenn man dasselbe etwa ½ Stunde lang einwirken läfst. Ich brachte ein Gemisch von 2 Pfund Terpentinöl zu der Zeit, wo darin die Bildung von Campher eben angefangen hatte, an ein Fenster in den Sonnenschein; nach Verlauf von etwa einer Stunde hatte sich eine auffallend grofse Menge Campher gebildet; ich liefs das Gemisch im Sonnenschein stehen, um noch mehr die Bildung zu fördern; allein nach drei bis vier Stunden war aller Campher wieder verschwunden, und nun war es mir nicht mehr möglich, aus diesem Gemische im Tageslichte oder im Dunkeln wieder Campher hervorzubringen, selbst nicht nach ½ Jahre. Das untere Gemisch von Salpetersäure und Alkohol färbt sich nicht bedeutend, dagegen wird das oben befindliche Terpentinöl immer dunkler, zuletzt undurchsichtig braun, wiewohl es immer noch dünnflüssig und klar ist. Dabei nimmt diefs Oel einen anderen Geruch an, der an Hyacinthen erinnert. Eine genauere Untersuchung desselben wird ohnstreitig die Mühe belohnen. Es ist mir nicht gelungen, das Terpentinöl ganz in diesen Terpentincampher zu verwandeln; die gröfste Menge, welche ich einmal aus 1 Pfund Terpentinöl nach zwei Jahren bekam, betrug 1 Unze reinen Camphers. Wie viel man übrigens bekommt, hängt ganz und gar von der bekanntlich sehr variirenden Beschaffenheit des Terpentinöls ab. Sie steht im Verhältnifs zu der bekannten krystallisirenden Salzsäureverbindung; je mehr von dieser daraus erhalten werden kann, desto mehr Terpentincampher wird daraus erhalten. Terpentinöl, welches mit Salzsäuregas gar keine krystallisirende Verbindung gab, lieferte mir auch keinen Terpentincampher. Darnach sieht es wohl aus, dafs nur der Theil des Terpentinöls der Verwandlung in Terpentincampher fähig ist, welcher mit Salzsäure eine krystallisirende Verbindung giebt. Die Bildung des Terpentincamphers hängt nicht von einem oxydirenden Einflufs der Salpetersäure ab, denn dagegen spricht einerseits seine Zusammensetzung und seine Verhältnisse, andererseits auch der Umstand, dafs Schwefelsäure,

Salzsäure, selbst Essigsäure auf ähnliche Weise angewandt, ebenfalls die Bildung des Terpentincamphers aus Terpentinöl veranlassen, wiewohl langsamer und viel weniger reichlich. Es mögen immerhin Oxydationsproducte entstehen, wie schon die dunklere Farbe des übrig bleibenden Oels ausweist, aber sie sind jedenfalls Nebenproducte und finden sich dann in dem Oel aufgelöst. Ich habe die relativen Verhältnisse zwischen Terpentinöl, Salpetersäure und Alkohol auf sehr vielfache Weise abgeändert, selbst so, dafs das Oel in dem Alkohol ganz aufgelöst war, aber bei keinem Verhältnifs so viel Campher bekommen, als nach dem im Eingange angeführten, so dafs ich dieses empfehle, wenn man diesen Campher in gröfserer Menge darstellen will.

Ich erwähnte vorhin, dafs nur der Theil des Terpentinöls den Terpentincampher giebt, welcher auch mit Salzsäuregas eine krystallisirende Verbindung giebt. Aber da der Theil des Terpentinöls, welcher diesen Terpentincampher nicht bildet, mit Salzsäuregas bekanntlich eine flüssige Verbindung bildet, so ist es wohl wahrscheinlich, dafs auch dieser Theil davon eine dem krystallisirenden Terpentincampher entsprechende flüssige Verbindung bilden kann. Ist diefs der Fall, so wird sie sich unter denselben Umständen bilden, aber in dem übrig bleibenden Oel zurückgehalten werden, so dafs man sie in diesem zu suchen hätte. Der Geruch des Oels spricht sehr dafür.

Die von diesem Terpentincampher direct abgeschiedenen Krystallkrusten sind gelblich, zuweilen auch bräunlich. Sie sind bei rascher Bildung aus kleinen Krystallen zusammengesetzt, und bei langsamer Bildung bestehen sie aus ziemlich grofsen, durchsichtigen, scharfkantigen, sehr regelmäfsigen, rhomboëdrischen Krystallen. Ich habe viele Reinigungsmethoden versucht. Die einfachste und beste besteht darin, dafs man sie einige Tage auf vielfach zusammengelegtem Löschpapier liegen läfst, um von

diesem die Mutterlauge einsaugen zu lassen. Man kann diese auch zwischen Papier auspressen. Dann übergiefst man sie in einem Kolben mit vielem Wasser und erhitzt bis zum Sieden. Durch fortgesetztes Sieden und Umschütteln dabei lösen sie sich in beträchtlicher Menge auf. Die Lösung wird dann eine Zeitlang mit Thierkohle siedend behandelt und siedend filtrirt. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich dann der Terpentincampher beim Erkalten in völlig farblosen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen reichlich ab, welche man dann auf Löschpapier in der Luft trocknen läfst.

2) *In Betreff der Zusammensetzung und Natur.* Die physikalischen Eigenschaften des Terpentincamphers sind zu bekannt, als dafs ich sie zu wiederholen Veranlassung hätte. Dagegen sind die Ansichten über seine Natur unsicher. Bald hält man ihn für ein Hydrat, bald für ein Oxyd von Terpentinöl. Die folgenden Resultate werden schwerlich anders gedeutet werden können, als dafs dieser Campher ein wirkliches Hydrat ist.

Bei der Analyse des völlig reinen, krystallisirten Terpentincamphers bekam ich folgende Resultate (C = 75,12) :

	gefunden		Aeq.	berechnet
Kohlenstoff	63,315	63,25	20	63,207
Wasserstoff	11,555	11,56	22	11,551
Sauerstoff	—	—	6	25,242.

Diefs Resultat stimmt mit denen früherer Analysen völlig überein. Die Zusammensetzung dieses Körpers kann hiernach durch die Formel = $C^{20} H^{16} + 6 \dot{H}$ ausgedrückt werden.

Wird dieser Körper erhitzt, so schmilzt er zu einem farblosen, dünnflüssigen Liquidum, während viel Wasser daraus weggeht, und darauf erstarrt er zu einer milchweifsen, undeutlich krystallinischen Masse, welche bei der Analyse folgendes Resultat gab :

	gefunden		Aeq.	berechnet
Kohlenstoff	69,565	69,614	20	69,814
Wasserstoff	11,712	11,653	20	11,598
Sauerstoff	—	—	4	18,588.

Auch dieses Resultat stimmt mit den früheren Analysen völlig überein. Beim Schmelzen gehen also 2 At. Wasser weg, und der geschmolzene Körper kann als : $C^{20} H^{16} + 4 \dot{H}$ betrachtet werden.

Bringt man den wasserhaltigen oder den entwässerten Terpentincampher in ein hohes, cylindrisches Glas und läfst trocknes salzsaures Gas darauf strömen, so wird dieses mit solcher Heftigkeit eingesogen, dafs der Campher in Folge der Erhitzung schmilzt. Um die Wirkung des salzsauren Gases zu vollenden, mufs zuletzt gelinde Wärme angewandt werden. Wenn dann das salzsaure Gas völlig ohne Einwirkung durchgeht, so hat sich das Ganze in zwei farblose Schichten getheilt (d. h. wenn der Campher völlig rein war; sonst ist die obere mehr oder weniger gefärbt), die untere ist Wasser mit salzsaurem Gas gesättigt, und die obere ist eine Verbindung, welche mit Wasser abgewaschen und mit Wasser destillirt wird, wodurch man sie in Gestalt eines farblosen, ölartigen, dünnflüssigen Liquidums erhält. Gehörig mit Chlorcalcium entwässert, gab sie mir folgende Resultate bei der Analyse :

	gefunden		Aeq.	berechnet
Kohlenstoff	67,87	68,96	20	69,646
Wasserstoff	10,11	10,02	17	9,834
Chlor	19,72	—	1	20,520.

Diese Zusammensetzung kann durch die Formel : $C^{20} H^{16} + \dot{H}Cl$ ausgedrückt werden.

Denselben Körper erhält man, wenn man den Terpentincampher mit flüssiger, gesättigter Salzsäure behandelt, aber schwieriger, indem man ihn mehrere Male damit destilliren, dann abwaschen und mit Wasser rectificiren mufs.

Dieses Resultat liefs vermuthen, dafs der Terpentincampher eine analoge Verbindung mit Jodwasserstoffsäure bilden werde, aber das Resultat fiel wider Erwarten aus. Ich bereitete eine concentrirte Jodwasserstoffsäure, brachte Terpentincampher hinein und erwärmte; sogleich wurde der Terpentincampher weich, und als die Temperatur auf + 100° gestiegen war, hatte er sich in einen flüssigen ölartigen, oben auf der Flüssigkeit schwimmenden Körper verwandelt, der auch beim Erkalten flüssig blieb. Um die Wirkung der Jodwasserstoffsäure zu vollenden, wurde das Gemisch längere Zeit in einer der Siedhitze nahen Temperatur erhalten und der ölartige Körper davon abdestillirt. Bräunt sich dabei die Jodwasserstoffsäure von sich abscheidendem Jod, so mufs Schwefelwasserstoff zugeleitet werden, um die Einwirkung von freiem Jod zu vermeiden. Der mit dem Wasser übergegangene Körper wird dann gewaschen, nochmals mit Wasser destillirt und mit Chlorcalcium getrocknet. Er ist dann eine völlig farblose, stark das Licht brechende Flüssigkeit, ungefähr so schwer wie Wasser. Auf keine Weise war auch nur eine Spur Jod darin zu entdecken, und die Analyse gab :

	gefunden			Aeq.	berechnet
Kohlenstoff	83,163	83,03	82,65	20	87,797
Wasserstoff	11,658	11,70	11,58	17	11,692
Sauerstoff	—	—	—	1	5,511.

Ich reducire dieses Resultat auf die rationelle Formel = $C^{20}\,H^{16} + \dot{H}$. Es ist merkwürdig, dafs hier keine der vorhergehenden Verbindung entsprechende entstanden war. Vielleicht entsteht sie anfangs, verliert aber bei der Destillation wieder $\dot{H}H$, der dann durch $\dot{H}$ ersetzt wird.

Wir haben hier also das Terpentinöl mit 1 $\dot{H}$, mit 4 $\dot{H}$ und mit 6 $\dot{H}$ verbunden, sowie auch mit $\dot{H}Cl$. Wollte man auch $C^{20}\,H^{17}\,O$ als das Oxyd und $C^{20}\,H^{17}\,Cl$ als das Chlorid von einem aus dem Terpentinöl neu entstandenen Radical = $C^{20}H^{17}$ betrachten, wozu aber, wie es scheint, durchaus kein Grund

vorhanden ist, so würde dennoch der Terpentincampher ein Hydrat seyn von dem hypothetischen Oxyd, darstellbar mit 5 Ḣ und mit 3 Ḣ. Das Oxyd würde dann der durch Jodwasserstoffsäure erhaltene Körper seyn, aber da sich in diesem Ḣ durch ḢCl ersetzen läfst, so scheint es mir durch diese Resultate völlig bewiesen zu seyn, dafs der Terpentincampher ein Hydrat ist von einem Kohlenwasserstoff = C^{20} H^{16} *).

Ueber Faraday's neueste Entdeckung, die Polarisationsebene eines polarisirten Lichtstrahls durch einen kräftigen Elektromagnet zum Rotiren zu bringen; von *Rud. Böttger.*

Die höchst wichtige Entdeckung des genialen englischen Naturforschers Faraday, zufolge welcher die Polarisationsebene eines durch die Axe einer hohlen elektromagnetischen Spirale hindurchgeleiteten, oder nahe bei dieser Axe vorbeigehenden polarisirten Lichtstrahls, von dem Elektromagnet zum *Rotiren* gebracht und bald *links,* bald *rechts* gedreht werden könne, je nachdem der die Spirale durchlaufende elektrische Strom seine Richtung vom Centrum nach der Peripherie zu, oder umgekehrt nimmt, hat, seit ihrer Bekanntwerdung durch das *»Athenäum«* vom 8. November und durch den *»Rheinischen Beobachter«*

*) Terpentinöl in einem zugeschmolznen Rohr mit Wasser bis zu 200° erhitzt, blieb unverändert. Es verdient untersucht zu werden, wie sich unter diesen Umständen der Terpentincampher verhält.

D. Red.

vom 7. December 1845, gewifs alle Physiker Deutschland's und Europa's mit inniger Freude erfüllt. Ein jeder wird sich, ausgerüstet mit den mannichfaltigsten optischen, elektrischen und magnetischen Apparaten, trotz aller in jenen kurzen Referaten obschwebenden Dunkelheit, bestrebt haben, das Factum selbst durch Autopsie sogleich kennen zu lernen, aber dabei sicherlich, in Folge eben jener durchaus dunkeln Angaben, auf Schwierigkeiten gestofsen seyn, die den Einen vielleicht entmuthigt, den Andern zum Zweifeln, die gröfste Zahl aber wohl zum ruhigen Abwarten detaillirterer, von dem Entdecker selbst herstammender Nachrichten und Angaben bestimmt haben werden. Da mir es nun, nach mannichfach abgeänderten Verfahrungsweisen, endlich am 20. December im Kreise der Mitglieder unseres physikalischen Vereins gelungen, die schöne Entdeckung Faraday's auf das Entschiedenste zu verificiren, so beeile ich mich, hier meinen Collegen die Art und Weise in aller Kürze anzudeuten, wonach ich mich eines so günstigen Resultates zu erfreuen gehabt, ohne dadurch im Entferntesten den gewifs bald erfolgenden speciellen Mittheilungen des Entdeckers vorgreifen oder seinem Verdienste irgendwie nahe treten zu wollen. Ich beschränke mich daher hier nur auf die einfache Angabe der Construction der von mir in Anwendung gebrachten Apparate und der Art und Weise, wie ich verfahren, einen polarisirten Lichtstrahl, *mittelst eines kräftigen Elektromagnets*, sichtbar und verschwinden zu machen und seine Polarisationsebene zum Rotiren zu bringen. Zu dem Ende nehme man einen gewöhnlichen, zur Untersuchung für *Flüssigkeiten* dienenden *Circularpolarisationsapparat* mit zwei horizontal liegenden, achromatisirten Nicol'schen Prismen, zwischen denen sich bekanntlich eine, gewöhnlich 2 bis 3 Linien weite und 6 bis 8 Zoll lange, an beiden Enden mit Glasplatten verschlossene Messingröhre, zur Aufnahme der auf ihr Drehungsvermögen zu prüfenden Flüssigkeiten be-

findet (die meinige hatte eine Länge von 7,5 Pariser Zoll), fülle diese Röhre mit irgend einer das Licht doppelt brechenden Flüssigkeit, z. B. mit wasserhellem Syrup, Weinsteinsäure, Terpentinöl u. dergl. (ich bediente mich meistens einer 33,3 procentigen Candiszuckerlösung, d. h. einer aus 1 Gewichtstheil Zucker und 2 Gewichtstheilen Wasser bestehenden Lösung, oder gewöhnlichen Terpentinöls) und schiebe sie hierauf in die Axe einer *hohlen*, der Länge nach mit einem dünnen *Eisenblechcylinder* ausgelegten elektromagnetischen Spirale (die meinige hatte eine Länge von 5¼ Zoll, ihr hohler Kern einen Durchmesser von 1½ Zoll, und enthielt fünf über einander gewickelte Lagen dicken, wohl isolirten Kupferdrahts), deren entblöfste Enden, unter Vermittelung eines Gyrotropen, mit den Polen einer Grove'schen, etwa aus 5 oder 6 Platinzinkelementen bestehenden Batterie in Verbindung gesetzt werden können. Läfst man nun durch das hintere feststehende Nicol'sche Prisma von einer brennenden Argand'schen Lampe einen polarisirten Lichtstrahl durch die Zuckerlösung gehen und stellt das bewegliche vordere Prisma (so zu sagen das analysirende Ocularglas) so, dafs es kein Licht hindurchläfst, oder dafs sich die complementaren Farben im Sehfelde ziemlich decken (bei Anwendung von homogenem *gelben* Lichte war in meinem Apparate bei oben erwähnter Zuckerlösung die Drehung 40° rechts) und läfst dann durch Schliefsung der Kette den elektrischen Strom so durch die Spirale gehen, dafs dieser in die rechts gewundene Spirale da eintritt, wo der polarisirte Lichtstrahl in die Zuckerlösung übergeht, dafs somit die magnetische Längenaxe mit der Axe des Lichtstrahls zusammenfällt, so erfolgt augenblicklich eine Drehung der Polarisationsebene nach *links* um 1°,15′, und man sieht das Sehfeld nicht mehr verdunkelt, sondern *röthlich* gefärbt, eine Wirkung, die so lange andauert, als die Kette geschlossen bleibt. Kehrt man nun aber, unter Vermittelung des Gyrotropen,

den elektrischen Strom um, so dafs der magnetische Nordpol der Spirale zunächst dem Ocularglase, und der Südpol zunächst dem hinteren Prisma zu liegen kommt, so erfolgt eine Drehung der Polarisationsebene nach *rechts*, ebenfalls um 1°,15′ und das Sehfeld erscheint jetzt *bläulichgrün*. Bei Anwendung von Terpentinöl, Weinsteinsäure, Syrup u. s. w. war, *welche* Concentration diese Flüssigkeiten auch haben mochten, die Drehung der Polarisationsebene stets, je nach der Richtung des elektrischen Stromes, rechts oder links, *constant* = 1°,15′ ;selbst auch dann, wenn die Plattenpaare der Säule verringert wurden; dahingegen erschien der Drehungswinkel etwas kleiner, sobald die Drahtlänge der Kupferspirale verkürzt, überhaupt der Elektromagnet ein schwächerer wurde. Mit einer Spirale *ohne* Eisenblechcylinder waren die Drehungen der Polarisationsebene zwar gleichfalls noch nachweisbar, aber die Wirkung ganz schwach. Selbst bei Annäherung nur *eines* Poles von oben erwähntem Elektromagnet, sahe ich eine schwache Drehung eintreten; näherte ich z. B. dasjenige Ende der Längenaxe der Spirale, welches bei Schliefsung der Kette *Nordpolarität* zeigte, demjenigen Ende der die Zuckerlösung enthaltenden Messingröhre, bei welchem der polarisirte Lichtstrahl in diese eintritt, so nahm ich eine ganz schwache Drehung nach rechts wahr.

Das von Faraday vorzugsweise angewandte, dimagnetisch wirkende, borsaures Bleioxyd enthaltende Glas *) kann also, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, durch eine jede das Licht doppelt brechende *Flüssigkeit* vollkommen ersetzt werden.

---

*) Vergl. Poggendorff's Annal. Bd. XVIII S. 515.

Ueber die durch einen kräftigen Elektromagnet bewirkte, im polarisirten Lichte sich kundgebende Molecülarveränderung flüssiger und fester Körper; von *Demselben.*

Die interessante Entdeckung Faraday's, von welcher bis jezt nur ganz unklare und verworrene Bruchstücke durch politische Zeitschriften bekannt wurden, und deren ich bereits auf Seite 253 in der Kürze Erwähnung gethan, hat seitdem meine ganze Aufmerksamkeit in einem so hohen Grade gefesselt und in Anspruch genommen, dafs man es verzeihlich finden wird, wenn ich, obwohl uns noch immer directe und genaue Nachrichten vom Entdecker selbst zur Zeit fehlen, von einer grofsen Reihe eigener Beobachtungen und Versuche hier vorläufig schon diejenigen in der Kürze heraushebe, aus welchen mir hervorzugehen scheint, dafs ein Magnet oder ein Electromagnet nicht sowohl *direct einen polarisirten Lichtstrahl afficirt*, sondern dafs der Magnetismus nur insofern auf denselben eine wahrnehmbare Reaction ausübt, als er das *Mittel* oder die *wägbare Substanz*, durch welche sich das Licht bewegt, *auf irgend eine uns bis jetzt noch völlig unbekannte Weise modificirt.* Man hat sich bekannlich bis jetzt über den inneren Bau der Körper nur auf zwei Wegen eine genauere Kenntnifs verschaffen können, und zwar für die *regelmäfsig krystallisirten*, durchsichtigen oder undurchsichtigen Körper, durch eine Theilung nach den Durchgangsflächen; und für die *amorphen*, flüssigen oder festen, durchsichtigen Körper, durch gewisse Modificationen, welche sie in der Fortleitung des *Lichts* bewirken. Der letztere ungleich tiefer in das Wesen der Körper eindringende Weg hat uns in der That Wirkungen kennen gelehrt, die lediglich von der Form der kleinsten

Theilchen der Körper abhängen, uns mithin Erscheinungen enthüllt, deren Daseyn man schwerlich auf einem anderen Wege oder durch ein anderes Mittel hätte vermuthen können. Nichts dürfte aber wohl geeigneter seyn, uns mit der Zeit einen lichtvolleren Aufschlufs über das Wesen und den Molecülarzustand der Materie überhaupt zu geben, als die Faraday'sche voraussichtlich höchst folgenreiche neueste Entdeckung.

Aus allen bis jetzt von mir angestellten Untersuchungen scheint auf das Bestimmteste hervorzugehen, dafs der Magnetismus einen Lichtstrahl an sich, weder einen *gewöhnlichen*, noch einen *polarisirten*, *nicht* direct zu afficiren im Stande ist, sondern dafs jene Faraday'sche Modification des Lichts lediglich als eine Folge gewisser, durch den Magnetismus momentan erzeugter Veränderungen in der Lage der kleinsten Theilchen der *Materie* zu betrachten ist, dafs mithin der Magnetismus ganz evident auch auf solche Stoffe zu reagiren vermöge, welche wir als völlig indifferent dagegen bisher zu betrachten gewohnt waren. Aus meinen Untersuchungen geht ferner hervor, dafs diese bisher für indifferent gehaltenen Stoffe, wie z. B. Wasser, Alkohol, Glas u. dergl. durch die Annäherung eines kräftigen Elektromagnets förmlich *bipolarisch* werden, d. h. polarisch in *dem* Sinne, als bei Annäherung z. B. des *Nordpols* an *dasjenige Ende* irgend eines durchsichtigen Körpers von gewisser Länge, in welches ein polarisirter Lichtstrahl *eintritt*, eine Drehung der Polarisationsebene nach *rechts*, dagegen bei Annäherung des *Südpols* an *dasselbe* Ende, eine Drehung nach *links* erfolgt, während eine Drehung der Polarisationsebene im *entgegengesetzten* Sinne Statt findet, wenn man die entsprechenden Pole des Magnets an *dasjenige Ende* des durchsichtigen Körpers anlegt, an welchem der polarisirte Lichtstrahl *austritt*, und dafs endlich bei Annäherung irgend eines Magnetpoles an die *Mitte* jenes Körpers, *auch nicht die geringste Drehung der Polarisationsebene*, weder nach rechts, noch nach links, von mir hat wahrgenommen werden können.

Flüssigkeiten im allgemeinen, scheinen *stärker* vom Magnetismus afficirt zu werden, als feste Körper. Ob nun aber der Magnetismus auch auf die verschiedenen *Dämpfe* und *Gasarten* beim Hindurchleiten eines polarisirten Lichtstrahls ähnliche Reactionen zu Wege bringen werde, habe ich bis jetzt, in Ermangelung eines dazu geeigneten Apparates, noch nicht experimentell verfolgen können, werde aber, da ich bereits in den Besitz eines solchen gekommen bin, nicht unterlassen, seiner Zeit darüber Näheres zu berichten.

Auf S. 258 habe ich geäufsert, dafs *jede, das Licht doppelt brechende Flüssigkeit* zur Constatirung der Faraday'schen Beobachtung geeignet sey. Jetzt kann ich noch hinzufügen, dafs sowohl Körper von *einfacher*, wie von *doppelter* Strahlenbrechung, desgleichen solche, welche dem Lichte durchaus *keine Circularpolarisation* zu ertheilen vermögen, diese letztere Eigenschaft augenblicklich ganz *evident erlangen*, sobald sie in eine hohle, mit einem Eisenblechcylinder ausgelegte, aus einer sehr grofsen Anzahl Windungen bestehende dicke Kupferspirale eingeschoben werden und dann durch die Spirale ein kräftiger elektrischer Strom geleitet wird. Die von mir in dieser Beziehung in Anwendung gebrachten Stoffe waren folgende: destillirtes Wasser, absoluter Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, wässerige Lösungen von Salpeter, von Kaliumeisencyanür, Schwefelcyankalium, unterschwefligsaurem Natron, schwefelsaurem Eisenoxydul, ferner ein 6 Zoll langer, massiver, an beiden Enden polirter *gewöhnlicher Glascylinder* (von weifsem Natronglas), defsgleichen ein eben so langer *geküblter Glascylinder* (welcher im polarisirten Lichte die epoptischen Figuren zeigte). Die Drehung der Polarisationsebene erfolgt bei sämmtlichen hier genannten Stoffen ganz in demselben Sinne, wie bereits früher von mir angedeutet worden ist, d. h. sie richtet sich lediglich *nach der Lage der Pole des Elektromagnets*. Die Erscheinung an sich ist zwar bei den *genannten* Stoffen nicht so eclatant, als bei Anwendung solcher,

welche das Licht von Hause aus circular polarisiren, wie z. B. Zuckerlösung, Terpentinöl, in Wasser gelöste Weinsäure u. dergl. (indem bei gewöhnlichem, nicht monochromatischem Lampenlichte die Complementärfarben im Sehfelde fehlen), immerhin aber so bestimmt ausgeprägt, dafs ich unter Hinzuziehung eines sehr kräftigen Elektromagnets stets eine Drehung von 2°,5 erhielt. Füllte ich z. B. die auf Seite 258 bezeichnete, 7,5 Pariser Zoll lange Messingröhre, statt mit einer Zuckerlösung, mit *destillirtem Wasser* und stellte die Krystallaxe des analysirenden Prima's senkrecht gegen die des hinteren Prisma's, so dafs mithin der Index auf 0° und das Sehfeld völlig dunkel erschien und schlofs alsdann die Volta'sche Kette, so dafs der Nordpol des hohlen Elektromagnet's am vordern Prisma und der Südpol am hintern Prisma zu liegen kam, so erschien das Sehfeld, wie lange die Kette auch geschlossen blieb, völlig *erhellt* und die erfolgte Drehung der Polarisationsebene nach *links* betrug genau 2°,5. Liefs ich den durch das Wasser hindurchgeleiteten polarisirten Lichtstrahl eine noch eben so lange Strecke durch die *atmosphärische Luft* gehen und placirte ich die hohle Spirale *vor* die Messingröhre, d. h. zwischen dem analysirenden Prisma und dem vorderen Ende der Messingröhre, so bemerkte ich bei Schliefsung der elektrischen Kette *nicht die allergeringste Drehung* der Polarisationsebene, die aber auf der Stelle erfolgte, sobald ich die hohle Spirale wieder *über* die in der Messingröhre befindliche Wassersäule schob. Läfst man mithin einen polarisirten Lichtstrahl, statt durch einen durchsichtigen festen oder flüssigen Körper, durch eine Schicht gewöhnlicher *atmosphärischer Luft*, die so zu sagen mit einer elektromagnetischen Spirale umklammert ist, gehen, so findet beim Schliefsen der Kette *keine Drehung* der Polarisationsebene Statt.

Ueber die Magnetisirung des Lichts und das Leuchten der Linien der magnetischen Kraft;

von *M. Faraday.*

(Bericht aus den Verhandlungen der »Royal Society« v. 27. Nov. 1845 *).

Schon seit langer Zeit war der Verfasser der festen, von philosophischen Betrachtungen hergeleiteten Ueberzeugung, dafs zwischen den einzelnen Naturkräften, welche in ihrer mannichfaltigen Wirkungsart auf die Materie die verschiedenen Klassen von Erscheinungen hervorrufen, eine innige Beziehung vorhanden sey, dafs sie einen gemeinschaftlichen Ursprung haben, in gegenseitiger Abhängigkeit stehen und fähig sind, unter gewissen Bedingungen die eine in die andere verwandelt zu werden. Schon haben Elektricität und Magnetismus von dieser gegenseitigen Verwandelbarkeit Zeugnifs abgelegt und indem der Verfasser diese Ansicht auf einen weitern Kreis ausdehnte, überzeugte er sich, dafs diese Kräfte ebenfalls auch mit dem Licht in Relation stehen müfsten. Bis dahin waren seine Bemühungen, diese aufzufinden, erfolglos, aber vor Kurzem, indem er noch tiefer auf diese Frage einging, kam er zu der in dieser Abhandlung mitgetheilten Entdeckung, dafs nämlich ein Lichtstrahl elektrisirt und magnetisirt werden kann und dafs die Linie der magnetischen Kraft leuchtend gemacht werden könne. Der Fundamentalversuch, welcher diese neue und wichtige Thatsache, die ein Band zwischen zwei grofsen Naturabtheilungen herstellt, begründet, ist folgender. Ein Lichtstrahl, von einer Argand'schen Lampe ausgehend, wird zuerst in horizontaler Ebene

*) Philosophical Magazine and Journal of Science. Jan. 1846 p. 64.

polarisirt durch Reflection mittelst eines Glasspiegels, und dann nach einem bestimmten Zwischenraum durch ein borsaures Bleioxyd haltendes Glas passiren lassen, wonach er mittelst eines Nicholson'schen Ocular's beobachtet wird, welches letztere, auf einer horizontalen Axe drehbar, den Strahl in den verschiedenen Phasen seiner Drehung aufzufangen vermag. Das Glas, durch welches der Strahl geht und das der Verfasser »Dimagnet« nennt, befindet sich zwischen den beiden Polen eines starken Elektromagnets in einer solchen Lage, dafs die Linie der magnetischen Kraft, welche bei der Verbindung resultirt, mit der Richtung des Strahls bei seinem Durchgang durch das Glas zusammenfällt, oder doch nur wenig davon abweicht. Man fand hierbei nun, dafs wenn das Ocular so weit gedreht wurde, als gerade nöthig war, um den Strahl für den Beobachter am Ocular unsichtbar zu machen, ehe noch der elektrische Strom vorhanden, derselbe sichtbar wurde, sobald der Strom geschlossen, die magnetische Kraft in Thätigkeit war. Aber er wurde augenblicklich wieder gänzlich unsichtbar, sobald die Kraft durch Unterbrechen des Stroms aufhörte. Die weitere Untersuchung zeigte, dafs die magnetische Kraft die Polarisationsebene des polarisirten Strahls zum Drehen bringt, da dieser gänzlich sichtbar gemacht werden kann durch Drehen des Oculars um ein gewisses, und dafs die Richtung der Drehung, wenn die magnetische Einwirkung vom Südpole ausgeht und in derselben Richtung, wie der polarisirte Strahl läuft, ähnlich der des Zeigers einer Uhr nach rechts ist, von dem Standpunkte des Beobachters am Ocular aus betrachtet. Die Richtung der Drehung wird folglich die entgegengesetzte, sobald der Lauf des Strahls oder die Pole des Magneten umgedreht werden. So folgt also daraus, dafs der polarisirte Strahl zum Drehen gebracht wird in derselben Richtung, wie der Strom der positiven Elektricität läuft, nicht allein in der Schneckenlinie, welche der Elektromagnet bildet, sondern auch in derselben

Richtung wie die hypothetischen Ströme, welche nach Ampère's Theorie in der Masse des Stahlmagnets circuliren. Die Drehungswirkung wurde gerade proportional der Intensität der magnetischen Kraft, aber nicht derjenigen des elektrischen Stroms gefunden, ebenso wie sie im Verhältnifs zu der Länge des Theils des Strahls, welcher die Einwirkung erlitt, steht. Die Einschaltung von Körpern, welche keine Störung der magnetischen Kraft verursachen, bringt keine Veränderung des Effekts hervor. Magnete aus blofsen elektrischen Schneckenlinien bestehend, wirken mit weniger Kraft als mit Eisen armirte. Der Verfasser verfolgte die Untersuchung, indem er auf zahlreichen Wegen die Umstände abänderte, unter welchen dieser neuentdeckte Einflufs ausgeübt wird und er fand, dafs die so auf die Resultate einwirkenden Modificationen dem oben angeführten Gesetze unterliegen.

So wird die Wirkung im geringeren Grade hervorgebracht, wenn der polarisirte Strahl der Wirkung eines gewöhnlichen Magnets unterworfen wird, statt eines, dessen Kraft von einem Volta'schen Strome herstammt, und sie ist folglich schwächer, wenn ein Pol für sich allein gebraucht wird. Sie ist auf der anderen Seite verstärkt durch die Hinzufügung eines hohlen Cylinders von Eisen, der innerhalb des gewundenen Drahts angebracht wird; geht alsdann der polarisirte Strahl durch seine Axe, so wird mit grofser Energie auf denselben gewirkt. Der gewundene Draht wirkt mit gleicher Kraft auf irgend einen Theil des cylindrischen Raumes, den er umgiebt. Das bei diesen Versuchen angewandte Glas wurde für sich als nicht magnetoinductiv wirkend gefunden. Verschiedene Media unterscheiden sich aufserordentlich in dem Grade ihrer Fähigkeit, die Drehungskraft auf den polarisirten Lichtstrahl auszuüben.

Es ist eine Kraft, die keine in die Augen springende Beziehung zu den andern Eigenschaften, chemische oder mecha-

nische, dieser Körper darbietet. Indessen, sie mag vielleicht dem Grade nach verschieden seyn, sie ist immer derselben Natur; die Drehung wird unveränderlich in einer Richtung ausgeübt, abhängig indefs von der Richtung des Strahls und der magnetischen Kraft. In dieser Hinsicht unterscheidet sie sich wesentlich von der von Natur aus besessenen Drehkraft mancher Körper, wie Quarz, Zucker, Terpentinöl etc., welche die Erscheinung der Kreispolarisation darbieten; denn in einigen derselben geht die Drehung nach rechts, in andern nach links. Wenn defswegen solche Substanzen als Dimagnete benutzt werden, so üben die natürliche und die inducirte Kraft entweder dieselbe oder die entgegengesetzte Drehung aus und die resultirende Wirkung wird also gesteigert in dem ersteren Falle, oder verringert in dem letzteren. Am Schlufs seiner Abhandlung geht der Verfasser auf allgemeine Betrachtungen über hinsichtlich der Natur des neu entdeckten Einflusses der Elektricität und des Magnetismus auf das Licht und bemerkt, dafs alle diese Kräfte im Allgemeinen einen dualistischen Charakter besitzen, welcher sie in eine besondere Klasse bringt und Beziehungen zeigt, welche früher fehlten. Diese Phänomene bestätigen die Ansichten des Verfassers über die Constitution der Materie, als Sphären von Kraft, zu deren Bild das Hinzudenken eines materiellen Kerns unnöthig ist, und führt zu der Annahme, dafs der Einflufs des Magnetismus auf Körper, welche an sich keine magnetischen Eigenschaften besitzen, in diesen einen gewissen Zustand hervorruft, welcher sich zum elektrischen Strome hinneigt, während im Eisen, Nickel und andern Körpern, welche für Magnetismus empfänglich sind, dieser wirklich hervorgebracht wird. Der Verfasser ist noch in der Verfolgung dieser Versuche begriffen.

Ueber einige neue Verbindungen und Zersetzungsproducte des Anilins;

von Dr. *Aug. Wilh. Hofmann*,

aufserordentlichem Professor der Chemie an der Universität Bonn.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über das Anilin habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, auf die bemerkenswerthe Analogie mit dem Ammoniak hinzuweisen, welche sich in einer grofsen Anzahl von Verbindungen und Abkömmlingen dieser Base mit Sicherheit verfolgen läfst. Ein vergleichendes Studium der Zersetzungen des Anilins schien daher interessante Resultate zu versprechen und am Ende meiner Abhandlung über die *Chlor-* und *Bromaniline* *) habe ich bereits auf die Existenz des Anilinharnstoffs aufmerksam gemacht.

Kurze Zeit nach Veröffentlichung dieser Notiz hat Hr. Gerhardt, indem er die angedeutete Richtung weiter verfolgte, einige in diese Reihe gehörende Producte dargestellt, welche durch die Destillation des *oxalsauren Anilins* und durch die Einwirkung dieser Base auf *Chlorbenzoyl* entstehen. Ich habe diese Körper ebenfalls untersucht, will aber in dieser vorläufigen Notiz nicht weiter auf meine Beobachtungen eingehen, sondern einige fernere Resultate, zu denen ich gelangt bin, mittheilen.

Die Einwirkung des *Cyansäuregases* auf Anilin ist nicht ganz einfach; *anormales cyansaures Anilin* (*Anilinharnstoff*) wird am leichtesten erhalten, indem man eine Auflösung von schwe-

*) Metamorphosen des Indigos, Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LIII S. 1.

felsaurem Anilin mit cyansaurem Kali vermischt. Nach wenigen Augenblicken setzt sich das cyansaure Anilin in freien Krystallen ab.

Die Analyse dieses Körpers hat zu der Formel :

$$C_{13}\ H_7\ N,\ HO,\ CyO = C_{14}\ H_8\ N_2\ O_2$$

geführt, d. i. Harnstoff, in welchem das Ammoniak durch eine aequivalente Menge Anilin vertreten ist. Eine ähnliche Umsetzung, wie sie bei der Bildung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak wahrnehmbar, ist auch bei der Vereinigung der Cyansäure mit dem Anilin eingetreten; das Resultat dieser Vereinigung ist kein gewöhnliches cyansaures Anilin; Alkalien scheiden aus dieser Verbindung kein Anilin mehr ab, bei der Einwirkung von Säuren entwickelt sich weder Cyansäure, noch eines ihrer Zersetzungsproducte.

Das Verhalten des Anilins gegen *Cyansäure* veranlafste mich, die Einwirkung des *Cyans* und des *Chlorcyans* auf diesen Körper zu untersuchen. Es bilden sich in diesen Reactionen eine Reihe neuer krystallisirender Producte, mit deren Studium ich beschäftigt bin.

Nicht weniger bemerkenswerthe Resultate hat die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Anilin geliefert. Unter Schwefelwasserstoffentwickelung verwandelt sich das Anilin in einen schuppig krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel :

$$C_{13}\ H_6\ N\ S$$

ausgedrückt wird, d. i., wenn man will, Anilin, welches 1 Aeq. Wasserstoff verloren hat, an dessen Stelle der Körper CS, die dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung, getreten ist.

Das durch Schwefelkohlenstoff entstehende Product, welches weder Base noch Säure ist, bildet sich gleichfalls bei der trocknen Destillation des schwefelcyanwasserstoffsauren Anilins.

Der Körper :

$$C_{13}\ H_6\ N\ S$$

wird durch alkoholische Kalilösung langsam angegriffen; es bildet sich Schwefelkalium und aus der Auflösung krystallisirt eine Verbindung in prachtvollen Nadeln.

Die Analyse dieser Krystalle hat zu folgender Formel geführt:

$$C_{13}\ H_6\ N\ O,$$

welche die Bildungsweise derselben hinlänglich erklärt.

Der Körper :

$$C_{13}\ H_6\ N\ O$$

läfst sich als Anilin betrachten, in welchem *Kohlenoxyd* an die Stelle eines Wasserstoffaequivalentes getreten ist, und diese Betrachtungsweise führte zu dem Versuche, das *Carbanilid* direct durch Einwirkung des *Chlorkohlenoxyds* auf Anilin darzustellen. Bringt man Anilin mit diesem Gas zusammen, so erstarrt es alsbald zu einer festen Krystallmasse, welche nach dem Auswaschen des gleichzeitig gebildeten chlorwasserstoffsauren Anilins und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die oben beschriebenen Nadeln liefert.

Mischt man Anilin mit *Senföl*, so beobachtet man sogleich keine Veränderung, nach Verlauf einiger Monate aber setzen sich aus dieser Mischung prachtvolle vierseitige Tafeln ab, offenbar die dem Senfölammoniak entsprechende Anilinverbindung.

Mit *Phosphorchlorür* und *Chlorkiesel* zusammengebracht, entstehen aus dem Anilin ebenfalls krystallisirende Verbindungen.

Ueber den Kryptolith, eine neue Mineralspecies; von *F. Wöhler.*

Das neue Mineral, für welches ich, in Bezug auf sein verstecktes Vorkommen, den Namen *Kryptolith* vorschlage, ist phosphorsaures Ceroxydul. Es kommt in dem derben grünlichen und röthlichen Apatit von Arendal in Norwegen, bis jetzt nur unsichtbar eingewachsen, vor. Es kommt zum Vorschein, wenn man den Apatit in ganzen Stücken in verdünnte Salpetersäure legt. In dem Mafse, wie er sich auflöst, treten an seiner Oberfläche linienlange, sehr feine, unter einander parallel eingewachsene Krystallnadeln hervor, die in der Säure nicht löslich sind. Diese feinen Prismen sind der Kryptolith. Gewöhnlich erhält man sie gemengt mit kleinen Partikeln von Magneteisen, Hornblende und einem hyacinthrothen Mineral, die sich aber durch Auslesen, Schlämmen und Behandlung mit concentrirter Salzsäure vollständig davon trennen lassen. Der Apatit, der mir zu Gebote stand, enthielt nur sehr wenig davon, höchstens zwischen 2 und 3 pC. seines Gewichts. Auch fand sich das Mineral nicht in jedem Arendaler Apatit, und bei Anwendung gröfserer Stücke sieht man, dafs es nur auf gewisse Stellen, besonders auf die röthlichen, beschränkt ist. In dem gelblichen derben Apatit von Snarum in Norwegen konnte ich es nicht entdecken.

Eine genaue Charakteristik des Kryptoliths wird erst dann möglich werden, wenn er sich einst, woran nicht zu zweifeln ist, in gröfseren und isolirten Individuen finden wird. Vorläufig kann ich nur Folgendes darüber angeben: Er ist krystallisirt in durchsichtigen, wie es bei starker Vergröfserung scheint, sechsseitigen Prismen von sehr blafs weingelber Farbe. Sein speci-

fisches Gewicht ist = 4,6. Doch ist diese Zahl, in Betracht der kleinen Menge, die zu ihrer Bestimmung angewandt werden konnte, nur als eine Annäherung zu betrachten. In mäfsiger Glühhitze ist er unveränderlich und verliert nichts am Gewicht.

Nachdem verschiedene qualitative Versuche gezeigt hatten, dafs das Mineral nichts Anderes als Phosphorsäure, Ceroxydul und eine unwesentliche kleine Menge von Eisenoxydul enthält, wurde seine quantitative Analyse vermittelst concentrirter Schwefelsäure begonnen, von der es als feines Pulver in der Wärme vollständig zerlegt wird. So wie die Säure einwirkt, erstarrt es damit zu einer trocknen, erdigen Masse, ganz so wie es der Cerit thut. Diese Masse wurde von Wasser vollständig aufgelöst. Beim Concentriren durch Verdunsten setzte sie kleine, glänzende Krystalle von schwefelsaurem Ceroxydul ab.

0,521 Grm. Mineral wurden auf diese Weise behandelt, die Masse in wenigem Wasser gelöst und diese Lösung mit ihrem mehrfachen Volum einer siedend gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt. Hierdurch wurde alles Ceroxydul als weifses, pulveriges Doppelsalz gefällt, das mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen wurde.

Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällte Ammoniak 0,014 phosphorsaures Eisenoxyd, entsprechend 1,516 pC. Oxydul und 1,002 pC. Phosphorsäure.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung, mit kohlensaurem Ammoniak und schwefelsaurer Talkerde vermischt, und der Niederschlag mit verdünntem kaustischen Ammoniak gewaschen, gab 0,217 geglühte phosphorsaure Talkerde = 26,37 pC. Phosphorsäure.

Das Cerdoppelsalz wurde von heifsem, salzsäurehaltigem Wasser vollständig aufgelöst. Diese Lösung, mit überschüssigem kaustischem Kali gefällt, gab 0,384 dunkelbraunes, geglühtes Ceroxyd.

Hiernach wurden aus 100 Theilen Kryptolith erhalten :

Ceroxyd	73 70
Eisenoxydul	1,51
Phosphorsäure	27,37
	102,58.

Der Gewichtsüberschufs rührt davon her, dafs das Cerium als Oxyd gewogen wurde, offenbar aber, wie die Farbe des Minerals zeigt, in diesem als Oxydul enthalten ist. Bei den unvollständigen Kenntnissen, die wir bis jetzt von den Ceritoxyden, dem Cer-, Didym- und Lanthanoxyd, haben, und bei dem Mangel aller sicheren Mittel, diese drei Oxyde von einander zu trennen, mufs ich es dahin gestellt seyn lassen, ob sie alle drei in dem aus dem Kryptolith abgeschiedenen Oxyd enthalten sind.

Dieses Oxyd hatte folgende Eigenschaften : Es hatte eine dunkel zimmtbraune Farbe. Mit concentrirter Salpetersäure benetzt, damit eingetrocknet und geglüht, und alsdann mit sehr verdünnter Salpetersäure macerirt, löste diese einen kleinen Theil auf, der daraus durch Ammoniak gelatinös gefällt, aber beim Digeriren damit nachher pulverig, krystallinisch wurde. Beim Glühen wurde dieser Niederschlag schön hell zimmtbraun. Von verdünnter Salpetersäure wurde er unter Gasentwickelung aufgelöst. Die Auflösung hatte eine blasse Rosafarbe. Eine heifs gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali fällte daraus ein citrongelbes, pulveriges Doppelsalz.

Das braune Oxyd, welches mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen worden war, wurde von concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwickelung mit blafsgelber Farbe aufgelöst. In überschüssiges kohlensaures Ammoniak gegossen, bildete sie einen gelatinösen Niederschlag mit einem schwachen Stich in's Bläuliche. Die davon abfiltrirte Lösung war blafsgelb und setzte beim Erwärmen einen gelblichen Niederschlag ab, der

beim Glühen zimmtbraun wurde. Dieselbe Farbe nahm nach dem Glühen der gelatinöse Niederschlag an.

Aus diesem Verhalten geht jedenfalls hervor, dafs das aus dem Kryptolith abgeschiedene Oxyd weder Zirkonerde, noch Thorerde enthält, und durch die Abwesenheit der letzteren unterscheidet sich dieses Mineral auch in der Zusammensetzung wesentlich von dem Monazit und dem mit diesem bekanntlich identischen Edwardsit. Um hierüber noch gröfsere Sicherheit zu erlangen, nahm ich einige vergleichende Versuche mit Monazit vor, den ich von G. Rose erhalten hatte. Einige Krystalle wurden als feines Pulver mit concentrirter Salzsäure behandelt, worin es sich nur sehr langsam und nicht ganz vollständig auflöste. Eine Entwickelung von Chlor, die Kersten angiebt, war hierbei nicht zu bemerken. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und die Salzsäure in der Wärme ausgetrieben. Bei einer gewissen Concentration zeigte diese Lösung die sehr charakteristische Reaction der schwefelsauren Thorerde, beim Erhitzen sich zu trüben und dieses Salz in Gestalt einer voluminösen, wolligen Masse von mikroscopischen Krystallnadeln abzusetzen, die sich nach dem Erkalten nach und nach vollständig wieder auflöste und durch Erhitzen von Neuem hervorgebracht werden konnte. Diese Eigenschaft zeigt die Auflösung des Kryptoliths durchaus nicht.

Schliefslich kann ich bemerken, dafs entweder der Kryptolith in Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist, oder dafs der Apatit von Arendal noch ein anderes, darin lösliches Cermineral in geringer Menge enthält. Vielleicht ist es Monazit, der auch zum Theil ungelöst bleiben und die oben erwähnten hyacinthrothen Körnchen ausmachen könnte. Als die bei der Isolirung des Kryptoliths erhaltene, gesättigte Lösung von Apatit in Salpetersäure mit einem Ueberschufs von oxalsaurem Kali gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen geglüht und der kohlensaure Kalk in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wurde, blieb ein grau-

licher, erdiger Rückstand ungelöst. Von Salzsäure wurde er aufgelöst mit Hinterlassung einer bedeutenden Menge von Fluorcalcium. Die salzsaure Auflösung wurde durch Abdampfen concentrirt und dann mit einer siedend gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt. Hierdurch entstand sogleich ein reichlicher, pulveriger, blafs amethystfarbner Niederschlag von Doppelsalz, welches mit Kali zersetzt, ein blafs zimmtbraunes Ceroxyd gab.

Ausgegeben den 14. Februar 1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LVII. Bandes drittes Heft.

Untersuchung der Chelidonsäure;

von *J. Ud. Lerch.*

Probst unterzog vor mehreren Jahren unter anderen Pflanzen aus der Familie der Papaveraceen auch das Chelidonium majus einer chemischen Untersuchung, und hatte darin, neben zwei organischen Salzbasen auch eine Säure entdeckt, die er für eigenthümlich hielt und Chelidonsäure nannte *).

Aus derselben Familie ist in chemischer Beziehung der Mohn eine der interessantesten Pflanzen, wegen den vielen Pflanzenbasen und der Meconsäure, die sich darin vorfinden.

Diese Basen sind gewissen Pflanzenfamilien eigenthümlich, ebenso wie die in den meisten Fällen darin neben den Basen vorkommenden Säuren. Man hat diese eigenthümlichen Säuren niemals in anderen Pflanzen gefunden, sondern nur immer in jenen, die auch die benannten Basen erzeugen; sie stehen gewifs in sehr naher Beziehung zu einander; obgleich in den Pflanzensäften die Säure selbst vorzugsweise an Kalk, oder auch an Magnesia und Kali und nur sparsam an die organische Base gebunden sind. Es scheint, dafs die Existenz einer solchen Säure mit der Bildung der Base im nächsten Zusammenhange steht und

*) Diese Annal. Bd. XXIX S. 113.

dafs ihre Bildung eine gleichzeitige, gegenseitig bedingte ist und dafs die Art des Vorkommens in dem Safte der Pflanze durch andere Einflüsse bedingt wird.

Es liegt die Frage sehr nahe, ob in derselben Pflanzenfamilie, in verschiedenen Arten der Pflanzen, dieselben eigenthümlichen Säuren neben den verschiedenen Basen, oder umgekehrt, vorkommen, und ob dann diese verschiedenen basischen oder sauren Körper dennoch in gewisser Beziehung zu einander stehen.

Die Untersuchungen über organische Basen haben in dieser Hinsicht noch keine befriedigenden Resultate geliefert; und von den eigenthümlichen Säuren kennen wir noch zu wenige.

Ich unterzog defshalb die Chelidonsäure, von der wir bis jetzt kaum mehr als ihren Namen kennen, im Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher einer Untersuchung und fand, dafs sie von der in derselben Pflanzenfamilie vorkommenden Meconsäure nicht weit abweicht; dafs sie gleich dieser eine dreibasische Säure ist, deren zweibasische Salze weifs, die dreibasischen, wie die der Meconsäure, gelb sind; und dafs sie gleich dieser, bei höherer Temperatur, über 200° C. unter Entwickelung von reinem Kohlensäuregas in andere Säuren zerfällt.

In dieser Abhandlung lege ich die Resultate meiner Arbeit über die Zusammensetzung der Chelidonsäure und ihrer Salze nieder, und behalte mir vor, in einer späteren auch jene über ihre Zersetzungsproducte und ihre nähere Beziehung zu der verwandten Meconsäure zu berichten.

Vorkommen der Chelidonsäure.

Die Chelidonsäure kömmt in allen Theilen der Pflanze vor, immer nur in sehr kleinen Quantitäten, begleitet von gröfserer Menge von Aepfelsäure und kleinerer einer anderen organischen Säure, vielleicht Fumarsäure, die Probst auch im Glaucium luteum zu finden glaubte. Citronensäure konnte ich im Safte der

Pflanze nicht nachweisen. Zur Darstellung der Säure ist die Blüthezeit die beste, in dieser enthält die Pflanze die gröfste Menge der Säure. In dem jungen Kraute kommen nur Spuren von Chelidonsäure vor; ich erhielt daraus fast nur allein Aepfelsäure und zwar in einer solchen Menge, dafs sie zur Darstellung von äpfelsauren Präparaten verwendet wurde. Die Bereitung der Aepfelsäure aus dem Schöllkraute würde, da man sie als Nebenproduct bekömmt, nicht zu den kostspieligen zu rechnen seyn.

Die Chelidonsäure ist in dem Kraute an die organischen Basen, zum gröfsten Theil aber an Kalk gebunden (vielleicht als eine Verbindung mit der organischen Base und Kalkerde), und man erhält, durch Fällen des Saftes mittelst eines Bleisalzes, immer eine Verbindung von Chelidonsäure mit Bleioxyd und Kalkerde.

Darstellung der Säure.

Die Methode, die ich zur Darstellung der Säure befolgte, ist im Wesentlichen von jener von Probst angegebenen nicht verschieden; sie gründet sich auf die Eigenschaft des chelidonsauren Bleioxyds, in verdünnter Salpetersäure unlöslich zu seyn, worin das gleichzeitig mit erhaltene äpfelsaure Bleioxyd leicht löslich ist und defshalb eine bequeme Trennung beider Säuren zuläfst. Sie zerfällt in zwei Operationen, in die Abscheidung der Säure aus dem Safte als Bleisalz, mittelst salpetersaurem Bleioxyd, und in die Trennung der Säure aus dem erhaltenen Bleisalze.

Der aus dem Kraute durch Pressen erhaltene Saft wurde durch Erhitzen coagulirt und filtrirt, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt.

Bei einem gehörigen Zusatz von Salpetersäure erhält man jedesmal einen krystallinischen Niederschlag von Bleisalz, der sich schnell absetzt. Bei einer geringeren Menge von Salpetersäure, die also nicht hinreicht, um alles äpfelsaure Bleioxyd

aufgelöst zu halten, fällt der Niederschlag in grofsen schmutziggelben Flocken heraus und setzt sich nicht so leicht ab, weil er nebst chelidonsaurem auch äpfelsaures Bleioxyd enthält.

Ist der Zusatz von Salpetersäure gröfser als zur Auflösung des äpfelsauren Bleioxyds nöthig ist, so bleibt auch das chelidonsaure Bleioxyd in der im Ueberschusse zugesetzten Salpetersäure gelöst und es entsteht keine Fällung. Die Menge von Säure, die man zum Ansäuern des Saftes braucht, ist für jede einzelne Partie des Krautes eben so verschieden, als die Menge der darin vorkommenden Säuren. Es war mir daher nicht möglich, diejenige Menge der Säure auszumitteln, durch deren Zusatz alles chelidonsaure Bleioxyd ausgefällt und das äpfelsaure aufgelöst bliebe. Es ist rathsam, lieber weniger Salpetersäure anzuwenden, weil durch eine spätere Operation, bei der Darstellung des Kalksalzes, die beigemengte Aepfelsäure ohnedem leicht abgeschieden wird.

Mit dem Zusatz des Fällungsmittels, des salpetersauren Bleioxyds, mufs man auch behutsam seyn, weil durch einen Ueberschufs desselben das gefällte chelidonsaure Bleioxyd abermals gelöst wird, indem es in Bleisalzen ziemlich leicht löslich ist.

Das so erhaltene Bleisalz enthält nicht allein Bleioxyd als Basis, sondern, wie oben schon bemerkt, auch Kalk; es ist eine Verbindung von Chelidonsäure mit Bleioxyd und Kalkerde. Durch eine Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff, ist die abgeschiedene Säure daher immer kalkhaltig. Auch enthält der Niederschlag eine solche Menge von Farbstoff, dafs die abgeschiedene Säure stark gefärbt bleibt. Wäscht man, vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, den Bleiniederschlag längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure, so wird zuletzt das Bleisalz fast frei von Kalk und die gröfste Menge Farbstoff verschwindet; aber man erleidet Verlust an Säure. Behandelt man die abgeschiedene Säure aber noch mit Thierkohle, um den Farbstoff vollständig abzuscheiden, so bleibt wieder viel Säure in der

Kohle zurück und man erleidet einen doppelten Verlust an der Säure.

Ich suchte mir defshalb zuerst ein anderes krystallisirbares Salz darzustellen und wählte zur Basis Kalkerde; einerseits, weil die Basis in dem Niederschlage selbst enthalten ist, anderseits, weil das Kalksalz unter allen chelidonsauren Verbindungen sehr schön und leicht krystallisirt und bei der ersten Krystallisation fast schon chemisch rein erhalten wird.

Der rohe Niederschlag von Bleisalz wurde daher mit ziemlich viel Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Die Zersetzung des Bleisalzes geht sehr langsam, das Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas mufs defshalb bei einer gröfseren Menge von Niederschlag längere Zeit, einige Tage andauern, das Wasser öfters gewechselt und durch frisches ersetzt werden.

Ich erhielt auf diese Art einige Maafs saurer Flüssigkeit von saurem chelidonsaurem Kalk, diese wurde mit Kreide neutralisirt, etwas Thierkohle zugesetzt und bis zur Bildung einer Salzhaut abgedampft, filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schied sich das Kalksalz in langen, ganz weifsen, seideglänzenden Nadeln, der gröfsten Menge nach aus, und wenn es ein paarmal mit destillirtem Wasser gewaschen wurde, war es fast chemisch rein. Die auf dem Filtrum zurückgebliebene Kohle ist mit der überschüssig zugesetzten Kreide und äpfelsaurem Kalk, der bei dieser Operation fast vollständig zurückbleibt, gemischt.

Die Kohle hält sehr wenig Kalksalz zurück, es läfst sich wieder alles Salz durch Wasser auswaschen. Auch ohne Zusatz von Thierkohle bleibt der Farbstoff mit dem im Ueberschufs zugesetzten Kalke vollständig zurück und das Kalksalz krystallisirt ungefärbt.

Aus dem Kalksalze selbst läfst sich die Säure nur schwierig abscheiden. Die Säure ist eine dreibasische, sie hält das eine Atom von Kalkerde mit der gröfsten Kraft zurück. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren des Kalksalzes aus verdünnter Salpetersäure, erhält man dennoch aber eine Säure, die beim Verbrennen kaum eine Spur von festem Rückstand zurückläfst. Hat man aber einmal ein reines Kalksalz, so ist es leicht, durch doppelte Zersetzung die Säure auf eine andere Base, z. B. auf Ammoniak, oder neuerdings auf Bleioxyd überzutragen, aus welchem die Säure leichter abgeschieden werden kann. Bei dem Bleisalze geschieht es aber dennoch leicht, wenn die Fällung in und mit concentrirten Lösungen geschah, dafs abermals neben dem chelidonsauren Bleioxyd, auch das Doppelsalz, chelidonsaures Bleioxyd und Kalkerde gefällt wird; dafs also die aus dem Bleisalze mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure wieder kalkhaltig ist.

Am besten ist daher, die Säure aus dem Ammoniaksalz, das man sich durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak bereitet, abzuscheiden. Bei hinreichendem Zusatz von Salzsäure zum Ammoniaksalz, etwa auf ein Theil kaltgesättigter Lösung des Salzes zwei Theile mäfsig verdünnter Salzsäure, scheidet sich die Säure vollständig aus und die ganze Flüssigkeit gesteht zu einem Brei von Krystallnadeln; diese werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, so lange noch das Waschwasser auf Chlor reagirt und durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man dann reine Säure.

Chelidonsäure.

Die Chelidonsäure krystallisirt beim allmäligen Abdampfen an der Luft in ziemlich langen, ungefärbten, seideglänzenden Nadeln und in dieser Form enthält sie die gröfste Menge Krystallwasser, nämlich 2 Atome. Beim raschen Abkühlen, aus

kochendheifsen Lösungen, erhält man sie in feinen, kleinen verfilzten Nadeln, die blofs 1 Atom Krystallwasser enthalten, und zu denen scheinbar die ganze Flüssigkeit erstarrt.

Sie löst sich sowohl im kalten, als im heifsen Wasser auf, im letzteren aber in viel bedeutenderer Menge; sie ist auch im Weingeist löslich.

In Säuren ist sie nicht viel löslicher als im Wasser. Durch Salzsäure wird sie hierbei nicht verändert; beim Abkühlen der heifsen Auflösung, oder durch Verdünnen mit Wasser, scheidet sie sich wieder unverändert aus derselben ab.

Dasselbe geschieht auch mit verdünnter Schwefelsäure. Wird aber über Chelidonsäure concentrirte Schwefelsäure gegossen, so wird sie auch ohne Veränderung gelöst; erwärmt man aber die Lösung, so färbt sie sich gelblich, es entwickeln sich Gasblasen; bringt man sie dann zum Kochen, so färbt sich dieselbe schön purpurroth.

Beim längeren Kochen wird das schöne Roth wieder mifsfarbig, und es entwickelt sich schweflige Säure. Salpetersäurehydrat wirkt fast gar nicht auf Chelidonsäure; mäfsig verdünnte Salpetersäure oxydirt sie ohne bedeutende Reaction, unter Entwickelung von Stickoxyd und kohlensaurem Gas, in eine andere Säure. Oxalsäure scheint durch die Oxydation mit Salpetersäure nicht zu entstehen.

Bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, sowie über Schwefelsäure und bei 100° C. verwittert sie und verliert ihr Krystallwasser vollständig, ohne sich weiter zu verändern.

Bei einer Temperatur von 150° C. giebt sie wieder Wasser ab. Steigert man die Temperatur bis über 200° C., so fängt bei 220 — 225° C. eine Zersetzung der Säure an; sie wird weich wie ein Pflaster und grauschwarz gefärbt und es entwickelt sich reines kohlensaures Gas. Kocht man den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt von dem abgeschiedenen schwarzen

Rückstand, so krystallisirt aus der Flüssigkeit eine andere neue Säure in harten, etwas gelblichen Krusten heraus.

Wird die Chelidonsäure bei Luftzutritt erhitzt, so brennt sie mit einer schwachen Verpuffung ab.

Die Chelidonsäure ist eine starke Säure, sie löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwickelung auf und verbindet sich mit allen Basen zu chelidonsauren Salzen.

Sie giebt drei Reihen von Salzen, wie die Meconsäure und die Phosphorsäure. Sie ist eine dreibasische Säure. Werden ein, zwei oder drei Atome ihres Hydratwassers durch Metalloxyde ersetzt, so entstehen die ein-, zwei- oder dreibasischen Salze :

$$\overline{Che} + HO, HO, MO$$
$$\overline{Che} + HO, MO, MO$$
$$\overline{Che} + MO, MO, MO.$$

Ich werde zuerst die Salze anführen, die ich untersuchte, und die mich zur Zusammensetzung der Säure führten und den Anfang mit den zweibasischen machen, so wie der Gang meiner Untersuchung war und am Schlusse wieder auf das Säurehydrat und auf seine Zusammensetzung zurückkommen.

Zweibasische chelidonsaure Salze.

Die zweibasischen chelidonsauren Salze entstehen immer, wenn verdünnte Lösungen von Chelidonsäure mit reinen oder kohlensauren Metalloxyden neutralisirt werden. Geschieht die Neutralisation blofs mit reinem Metalloxyd, so bildet sich leicht nebenbei ein dreibasisches Salz, und die Lösung wird gelb gefärbt. Dieses bezieht sich auf die reinen Oxyde der Alkalien und der alkalischen Erden, bei welchen ersteren selbst schon durch

kohlensaures Salz, bei concentrirten Lösungen und in der Kochhitze, das zweibasische Salz in ein dreibasisches übergeführt wird.

Die meisten zweibasischen Salze sind in Wasser löslich und krystallisiren dann leicht. Sie enthalten immer einige Atome Krystallwasser, welches bei 100° C. nicht fortgeht, sondern einer Temperatur von 150° C. und auch darüber bedarf.

Eine Ausnahme hiervon macht das Silbersalz, welches wasserfrei ist, und das Ammoniaksalz, welches alles Wasser schon bei 100° C. abgiebt.

Durch Behandeln mit Säuren werden sie in einbasische und saure, durch Behandeln mit Ammoniak oder einem reinen fixen Alkali, in dreibasische gelbe Salze verwandelt. Sie sind alle, wenn die Base ungefärbt ist, ebenfalls ungefärbt und reagiren weder auf blaues noch rothes Lackmuspapier.

Zweibasisches chelidonsaures Silberoxyd.

Chelidonsäure löst Silberoxyd leicht auf; es entsteht ein zweibasisches Silbersalz.

Durch doppelte Zersetzung eines chelidonsauren Alkalis mit salpetersaurem Silberoxyd, wird es am bequemsten erhalten.

Ich habe mir das Salz aus dem chelidonsauren Kalksalze bereitet. Eine Auflösung von zweibasischem Kalksalz wurde mit salpetersaurem Silberoxyd präcipitirt und zum Kochen gebracht; der Niederschlag löste sich im Kochen auf und aus der erkalteten Lösung krystallisirte das Salz heraus; dieses wurde mit kaltem Wasser abgewaschen und durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten.

Es krystallisirt in langen, ungefärbten, seideglänzenden Nadeln, nicht unähnlich dem essigsauren Silberoxyd. In Wasser, Ammoniak und Salpetersäure ist es löslich, durch letztere wird es in der Kochhitze zersetzt; in Alkohol ist es unlöslich. Bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft, sowie bei 100° C.,

wird es nicht geschwärzt; es bleibt unverändert. Das Salz erträgt eine Temperatur über 130° C. ohne sich zu schwärzen oder an seinem Gewicht etwas zu verlieren. Erst bei 140° bis 150° C. wird es unter einer schwachen Verpuffung zersetzt.

Die Analysen dieses bei 100° C. getrockneten Silbersalzes gaben nachstehende Resultate:

I. 0,378 Grm. Salz hinterliefs beim Glühen 0,201 Grm. metallisches Silber.

II. 0,505 Grm. gaben 0,355 Grm. Chlorsilber.

III. 0,593 Grm. gaben 0,442 Grm. Kohlensäure und 0,043 Grm. Wasser.

IV. 0,664 Grm. gaben 0,498 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

V. 0,298 Grm. gaben 0,226 Grm. Kohlensäure und 0,021 Grm. Wasser.

Diefs giebt für das Atom des Salzes:

berechnet	gefunden
5087,5	5089,0

und für 100 Theile:

	III.	IV.	V.	Mittel
Kohlenstoff	20,34	20,45	20,69	20,48
Wasserstoff	0,81	0,75	0,78	0,78
Sauerstoff	21,98	21,68	21,53	21,74
Silberoxyd	56,87	57,12	57,00	57,00
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Procente entsprechen folgender Zusammensetzung:

		berechnet		gef. im Mitt.
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	20,64	20,48
3 „	Wasserstoff	37,5	0,74	0,78
11 „	Sauerstoff	1100,0	21,62	21,74
2 „	Silberoxyd	2900,0	57,00	57,00
1 „	zweib. chelidons. Silberoxyd	5087,5	100,00	100,00.

Das Silbersalz enthält also 2 Aeq. Silberoxyd, und die Säure wäre aus: C_{14} H_3 O_{11} zusammengesetzt. Aus den gelben dreibasischen Salzen geht aber hervor, dafs darin noch die Elemente von 1 Aeq. Wasser als basisches, durch ein MO ersetzbares Wasser enthalten sind.

Die rationelle Formel des Silbersalzes ist daher:

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ AgO,\ AgO.$$

Zweibasische chelidonsaure Kalkerde.

Das zweibasische Kalksalz habe ich bereits bei der Bereitung der Säure angeführt und die Methode zu dessen Darstellung angegeben. Es ist diejenige Verbindung der Säure, die schon in der Pflanze selbst vorkommt und die ich als Material zur Darstellung der übrigen Salze vorzugsweise benützte.

Durch Neutralisation der Säure mit Kreide, wird immer dieses zweibasische Salz erhalten.

Es krystallisirt in blendend weifsen, seideglänzenden prismatischen Nadeln. Im kalten Wasser ist es etwas schwer löslich, im kochenden dagegen leicht löslich; aus der heifs gesättigten Lösung krystallisirt das meiste beim Erkalten heraus. Auch im Weingeist löst es sich in geringer Menge auf, in Alkohol ist es unlöslich. Die Lösungen reagiren nicht auf Lackmus. Es krystallisirt mit Krystallwasser, verwittert nicht an der Luft und läfst sein Krystallwasser nicht bei 100° C., sondern erst bei einer Temperatur von 150° C. fahren.

Durch die meisten Säuren wird es entweder in saure Salze verwandelt, oder die Säure daraus gänzlich abgeschieden. Durch Salpetersäure wird die Säure darin selbst zerstört und zu einer anderen oxydirt.

Durch Ammoniak und die fixen Alkalien wird das Salz, wie alle zweibasische Salze, in dreibasisches gelbes Kalksalz umgewandelt.

Bei den Analysen wurden erhalten aus :

I. 0,4335 Grm. Salz bei 100° getrocknet, 0,157 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 0,391 Grm. Salz bei 100° getrocknet, 0,192 Grm. schwefelsauren Kalk.

III. 0,544 Grm. Salz bei 100° getrocknet, 0,612 Grm. Kohlensäure und 0,149 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich das Atom des Salzes :

berechnet	gefunden
3450	3457

und führt zu der Formel und procentischen Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	30,44	30,68
8 »	Wasserstoff	100	2,90	3,04
16 »	Sauerstoff	1600	46,37	46,00
2 »	Kalkerde	700	20,29	20,28
1 »	zweibas. chelidons. Kalkerde	3450	100,00	100,00.

Bei Vergleichung dieses Salzes mit dem vorhergehenden, dem Silbersalze, welches als wasserfrei betrachtet werden mufs, findet man darin 5 Aeq. Wasser als Krystallwasser gebunden, welches bei 100° C. nicht fortging, bei 150° C. aber ausgetrieben werden kann, wie nachstehender Versuch von einem bei 150° C. getrockneten Kalksalze zeigt.

0,3025 Grm. bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,13 Grm. kohlensauren Kalk.

Diefs giebt für das Atom des bei 150° trocknen Salzes nach der Formel : $C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO, CaO, CaO$.

	gefunden	berechnet
	2887,5	2909,0 und
Procente von Kalk	24,24	24,07.

Das bei 150° C. getrocknete Salz hat demnach die Formel :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO\ CaO,\ CaO,$$

und das krystallisirte bei 100° C. getrocknete :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ CaO,\ CaO + 5\ aq.$$

Zweibasischer chelidonsaurer Baryt.

Das Barytsalz erhält man durch doppelte Zersetzung des vorhergehenden Kalksalzes, mittelst eines löslichen Barytsalzes, oder durch Neutralisation der Säure mit reinem oder kohlensaurem Baryt.

Die Bereitung mit kohlensaurem Baryt ist nicht empfehlenswerth, weil das Salz in Wasser sehr schwer löslich ist.

Ich habe Chelidonsäure in Wasser aufgelöst und der Lösung nach und nach, bis zur Neutralisation, Barytwasser zugesetzt. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag und aus der Flüssigkeit fiel ein hartes durchscheinendes, klein krystallisirtes Salz heraus, welches zu seiner Lösung, sowohl von kaltem als von heifsem Wasser grofse Mengen bedarf. Die Auflösung reagirt neutral.

Getrocknet stellt es ein weifses, krystallinisches Pulver dar, verliert bei 100° C. nichts von seinem Gewicht und giebt sein Krystallwasser auch erst bei einer höheren Temperatur ab.

Bei der Analyse*) wurden erhalten aus :

I. 0,611 Grm. 100° C. trocknem Salz 0,355 Grm. kohlensaurem Baryt.

II. 0,734 Grm. 100° C. trocknem Salz 0,665 Grm. Kohlensäure und 0,083 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich das Atom des Salzes :

berechnet	gefunden
4213,8	4240

*) Die Verbrennungen wurden theils blofs mit Kupferoxyd, oder, wie bei den Salzen, mit alkalischen Basen, mit Zusatz von phosphorsaurem Kupferoxyd, oder mit chromsaurem Bleioxyd vollführt und zur Berechnung der Analysen die neuen Atomgewichte genommen.

und die procentische Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	24,91	24,71
4 „	Wasserstoff	50,0	1,18	1,25
12 „	Sauerstoff	1200,0	28,48	28,89
2 „	Baryt	1913,8	45,42	45,15
1 „	zweibas. chelidons. Baryt	4213,8	100,00	100,00.

Die Formel des Salzes ist demnach :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ BaO,\ BaO + aq.$$

Zweibasisches chelidonsaures Natron.

Durch Neutralisation der Säure, oder durch doppelte Zersetzung des zweibasischen Kalksalzes mittelst kohlensauren Natrons, läfst sich das Salz leicht darstellen. Es ist aber zu bemerken, dafs kein bedeutender Ueberschufs von kohlensaurem Natron gegeben werden darf und die Lösungen verdünnt seyn müssen, um die Bildung eines dreibasischen, oder eines Doppelsalzes, die man aber gleich an der gelben Färbung der Flüssigkeit bemerkt, zu verhindern.

Das Natronsalz ist sehr leicht löslich im heifsen und kalten Wasser, und krystallisirt schwer in regelmäfsigen Formen. Beim allmäligen Abdampfen an der Luft, bilden sich fast nur durch Efflorescenz an den Wänden der Schale Krystalle.

Die Krystalle sind feine, seideglänzende prismatische Nadeln, die an der Luft langsam verwittern und 21,16 pC. oder 7 At. Krystallwasser enthalten, welches bei ungleichen Temperaturen aus dem Salze vertrieben werden kann.

Ich habe den Krystallwassergehalt bestimmt :

1,716 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 100° C. 0,266 Grm. oder 15,50 pC. Wasser.

Hierauf wurde das bei 100° C. getrocknete Salz bei einer Temperatur von 150° — 160° C. behandelt und es verlor noch

weitere 0,097 Grm. oder 5,65 pC. Wasser; daher zusammen 21,16 pC.

Bei der Analyse des bei 150° — 160° C. getrockneten Salzes wurden erhalten aus :

I. 0,528 Grm. Substanz 0,241 Grm. kohlensaures Natron.

II. 0,444 Grm. Subtanz 0,576 Grm. Kohlensäure und 0,062 Grm. Wasser.

Diefs giebt für das Atom des Salzes :

in der Rechnung	gefunden
2969,3	2918

und in 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	35,36	35,38
3 „	Wasserstoff	37,5	1,26	1,55
11 „	Sauerstoff	1100,0	37,05	36,28
2 „	Natron	781,8	26,33	26,79
1 „	zweibas. chelidons. Natron	2969,3	100,00	100,00.

Dieses bei 150° C. trockne Salz ist dem Silbersalze gleich zusammengesetzt: es enthält noch 1 Atom durch MO ersetzbares Wasser, das bei dieser Temperatur nicht fortging.

Die Formel des bei 150° C. getrockneten Salzes ist :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ NaO\ NaO.$$

Der gefundene Krystallwassergehalt des lufttrocknen Salzes betrug im Ganzen = 21,16 pC.; diese entsprechen 7 Atomen Wasser oder 21,03 pC. berechnet.

Hiervon sind bei 100° C. vertrieben worden :

gefunden	berechnet	
15,50	15,05	= 5 Atomen

bei 150° — 160° C. :

5,65	5,98	= 2 Atomen
zusammen 21,16	21,03	= 7 Atomen Wasser.

Das krystallisirte hat also die Formel :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ NaO,\ NaO + 7\ aq.$$

Zweibasisches chelidonsaures Bleioxyd.

Das Bleisalz habe ich zur Untersuchung, durch doppelte Zersetzung des zweibasischen Kalksalzes mit salpetersaurem Bleioxyd dargestellt.

Durch Vermischen der verdünnten Lösungen beider Salze trübt sich die Flüssigkeit unter allmäliger und reichlicher Bildung kleiner, stark glänzender Krystallschuppen, oder auch feiner, ebenso glänzender Nadeln, die sich schnell zu Boden setzen.

Dieses Salz ist im Wasser unlöslich, schwer löslich in stark verdünnter Salpetersäure. Es löst sich aber leicht in Bleisalzen und in starker Salpetersäure; durch letztere wird es unter Abscheidung der Säure beim Erhitzen zersetzt, oder in ein saures Salz verwandelt. Das Salz enthält Krystallwasser, welches auch erst bei einer höheren Temperatur fortgeht. Durch Alkalien wird es in ein gelbes dreibasisches Salz verwandelt.

Bei der Analyse gaben :

I. 0,596 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz 0,115 Grm. Blei und 0,202 Grm. Bleioxyd.

II. 0,6235 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz 0,468 Grm. Kohlensäure und 0,058 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich das Atom des Salzes :

berechnet	gefunden
5089	5100

und die Zusammensetzung in Procenten :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	20,64	20,48
4 »	Wasserstoff	50	0,98	1,03
12 »	Sauerstoff	1200	23,58	23,81
2 »	Bleioxyd	2789	54,80	54,68
1 »	zweibas. chelidons. Bleioxyd	5089	100,00	100,00.

Die Formel des Salzes ist :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ PbO\ PbO + aq.$$

Zweibasisches chelidonsaures Ammoniak.

Das Ammoniaksalz wurde wie die früheren zweibasischen Salze aus dem Kalksalze, durch Zersetzung mittelst kohlensauren Ammoniaks, bereitet.

Eine kochendheifse Auflösung von Kalksalz wurde so lange mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entstand.

Von kohlensaurem Ammoniak kann man immer einen Ueberschufs geben; das gebildete zweibasische Ammoniaksalz wird dadurch nicht in dreibasisches gelbes übergeführt.

Aus der concentrirten Salzlauge schiefst das Salz in sehr schönen, blendend weifsen, seideglänzenden prismatischen Nadeln an. Eine Lösung, die man dem freiwilligen Abdampfen überläfst, wird ganz dick und gesteht zuletzt zu einer durchsichtigen Masse. Wird diese auf ein Filtrum gegeben, so fliefst aus ihr die Mutterlauge ab, und es bleibt dann im Filtrum ein Ammoniaksalz in Krystallen zurück, welche wie das feinste Haar aussehen und eben so lang sind, als die Schale breit, in der sie krystallisirten. Getrocknet sieht dasselbe wie ein Knaul der feinsten silberweisen Haare aus.

Das Ammoniaksalz enthält Krystallwasser, verwittert an der Luft bei 100°, und ist dann dem Aussehen nach von schwefelsaurem Chinin fast nicht zu unterscheiden.

An der Luft und bei 100° C. wird es nicht zersetzt, es entweicht kein Ammoniak. Wird aber das Salz einigemal aufgelöst und rasch abgedampft, so nimmt es eine saure Reaction an und wird, indem sich Ammoniak davon trennt und entweicht, in ein saures Salz übergeführt.

Dasselbe geschieht bei einer höheren Temperatur.

Ueber 160° erhitzt schmilzt es, wird bräunlich gefärbt und zersetzt, es entwickelt sich kohlensaures Ammoniak, das am oberen kälteren Theil des Gefäfses in Krystallen sublimirt und die zurückbleibende Masse enthält eine andere Säure.

Bei der Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes erhielt ich aus :

0,289 Grm. Substanz 0,416 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

Diefs giebt für die Zusammensetzung des Salzes in 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	38,53	38,37
10 „	Wasserstoff	125	4,58	4,72
12 „	Sauerstoff	1200	44,04	—
2 „	Stickstoff	350	12,85	—
1 „	zweibas. chelidons. Ammoniak	2725	100,00.	

Das bei 100° C. getrocknete Ammoniaksalz führt also zu der Formel : $C_{14}\ H_2\ O_{10} + 2\ N\ H_4\ O$.

Im krystallisirten lufttrocknen Zustande enthält es aber Wasser, das ich bestimmte :

0,85 Grm. Salz verloren bei 100° C. 0,121 Grm. Wasser.

Dieser Wasserlust entspricht auf 1 At. Ammoniaksalz 4 At. Wasser und in 100 Theilen des Salzes :

berechnet	gefunden
14,18	14,23.

Die Formel des krystallisirten, lufttrocknen Salzes betrachte ich daher :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + 2\ N\ H_4\ O,\ HO + 3\ aq.$$

Das bei 100° C. getrocknete Salz unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung wesentlich von den vorhergehenden untersuchten zweibasischen chelidonsauren Salzen :

Das Silbersalz ist $= \overline{Che} + HO + 2\ AgO$

Das bei 150° getrocknete Kalksalz $= \overline{Che} + HO + 2\ CaO$

„ „ „ „ Natronsalz $= \overline{Che} + HO + 2\ NaO$

Das Ammoniaksalz ist schon bei 100° C. $= \overline{Che} + 2\ AmO$.

Es giebt also das eine Atom basischen Wassers schon bei einer Temperatur von 100° C. ab. Auf diese Anomalie, im

Einklange mit dem Säurehydrat, werde ich später nochmals zurückkommen.

Gelbe dreibasische chelidonsaure Salze.

Die gelben dreibasischen Salze bilden sich aus den zweibasischen, durch Behandeln derselben mit Ammoniak oder einem anderen reinen Alkali. Das Salz enthält dann auf ein Aequivalent wasserfreier Säure 3 At. MO. Diese 3 At. Basis sind entweder 3 Atome eines gleichen Metalloxyds, oder sie sind verschiedene Metalloxyde; je nachdem bei der Behandlung mit Alkali die Salzlösungen verdünnt oder concentrirt waren.

Versetzt man z. B. zweibasisch chelidonsauren Kalk mit einer berechneten Menge von kohlensaurem Kali, die gerade hinreicht, um aus dem Kalksalz allen Kalk zu fällen und sind die Lösungen nicht verdünnt, so wird nicht aller Kalk abgeschieden und kein zweibasisches Kalisalz erhalten; sondern es bleibt 1 At. Kalk mit den zugesetzten 2 At. Kali in Verbindung mit der Säure, und es entsteht ein dreibasisches Salz, das zweierlei Basen enthält.

Wird es nun stark verdünnt, so scheidet sich das Atom CaO nicht mehr ab. Nimmt man aber gleich Anfangs verdünnte Lösungen und fällt in der Kälte mit kohlensaurem Kali, so wird gleich aller Kalk abgeschieden und zweibasisches Kalisalz gebildet.

Durch Zusatz von kohlensaurem Kali im Ueberschufs zu dem dreibasischen Kalikalksalz, sowie durch Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak, erhält man im ersten Falle dreibasisches, im letzteren zweibasisches Kalisalz.

Die dreibasischen Salze kann man sich auch darstellen durch doppelte Zersetzung eines mit Ammoniak versetzten zweibasischen Alkalisalzes, z. B. mittelst Kalksalz mit anderen Salzen, deren Metalloxyde mit Chelidonsäure ein unlösliches drei-

basiches Salz geben. Hierbei müssen die Lösungen der Salze, um die Bildung eines Doppelsalzes zu verhindern, ebenfalls verdünnt seyn.

Die dreibasischen Salze der Chelidonsäure, deren Base ungefärbt ist, sind alle schön citronengelb gefärbt. Die der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und krystallisiren, die der übrigen Metalloxyde schwer- oder unlöslich und bilden Niederschläge.

Die löslichen Salze färben das Wasser sehr intensiv; ein Tropfen einer gesättigten Lösung von Kalksalz ist im Stande, einer grofsen Menge Wasser eine gelbe Farbe zu ertheilen.

Sie enthalten, wie die zweibasischen Salze, mehrere Atome Krystallwasser, welches sie ebenfalls nicht bei 100° C., sondern erst bei einer höheren Temperatur verlieren. Hier ist wieder das Silbersalz, wie bei den zweibasischen, ausgenommen; es ist wasserfrei.

Durch Säuren werden sie zersetzt und entfärbt. 1 At. MO wird durch die zugesetzte Säure gebunden und aus der Lösung krystallisirt ein ungefärbtes zweibasisches Salz. In den dreibasischen Salzen ist das dritte Atom Basis viel schwächer gebunden, als die zwei anderen. Sie werden schon selbst durch längeres Auflösen mit Wasser zersetzt, wie das Bleisalz, welches in ein basisches Salz übergeführt wird. Die Salze der Alkalien ziehen nach und nach Kohlensäure an und zersetzen sich in kohlensaures und zweibasisches chelidonsaures Salz.

Am leichtesten wird das Silbersalz zersetzt. Ich hatte defshalb mit grofsen Schwierigkeiten bei der Bereitung derselben zu kämpfen, da es höchst nothwendig war, die Zusammensetzung dieser gelben, eine dreibasische Säure charakterisirenden Salze durch gute analytische Resultate zu belegen.

Es gelang mir daher nur bei wenigen dreibasischen Salzen, die ich nun wieder, wie ich sie untersuchte, anführen werde.

Dreibasischer chelidonsaurer Baryt.

Dieses Salz kann auf verschiedene Art erhalten werden. Ich habe es auf folgende Weise dargestellt: Das zweibasische Kalksalz wurde in Wasser aufgelöst, mit einer hinreichenden Menge Ammoniak versetzt und etwas erwärmt; die ungefärbte Lösung des Kalksalzes wird auf Zusatz von Ammoniak beim Erwärmen gelb, diese gelbe Flüssigkeit wurde nun mit Chlorbarium gefällt, der gebildete citronengelbe Niederschlag schnell abfiltrirt und ausgewaschen.

Es stellt ein citronengelbes Pulver dar; ist sehr schwierig löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Durch Säuren erleidet es dieselbe Zersetzung, wie alle dreibasischen Salze. Es verändert sich an der Luft nicht, zieht keine Kohlensäure an und ist defshalb eines der am leichtesten rein darzustellenden dreibasischen Salze. Es enthält auch Krystallwasser, welches bei 100° C. nicht fortgeht.

Bei der Analyse erhielt ich von:

I. 0,291 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes 0,194 Grm. kohlensauren Baryt.

II. 0,445 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes 0,308 Grm. Kohlensäure und 0,069 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich das Atom des Salzes:

berechnet	gefunden
5508	5544

und die procentische Zusammensetzung:

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	19,06	18,88
7 „	Wasserstoff	87,5	1,59	1,72
15 „	Sauerstoff	1500,0	27,24	27,60
3 „	Baryt	2870,6	52,11	51,80
1 „	dreibas. chelidons. Baryt	5508,1	100,00	100,00.

Die Formel des Salzes ist demnach:

$$C_{14} H_2 O_{10} + BaO, BaO. BaO + 5 aq.$$

Dreibasische chelidonsaure Kalkerde.

Wird krystallisirtes zweibasisches Kalksalz mit Ammoniak gekocht, so wird es fast ohne Veränderung seiner Form gelb und in ein dreibasisches umgewandelt.

Wird eine Auflösung von dem zweibasischen Kalksalz in der Kälte mit Kalkwasser versetzt, so entsteht keine Veränderung; die früher neutrale Flüssigkeit reagirt durch das zugesetzte Kalkwasser alkalisch. Erhitzt man aber die Flüssigkeit zum Kochen, so wird sie gelb gefärbt und es erfolgt, von den heifsen Stellen des Gefäfses, die Bildung eines gelben Niederschlags. Vor dem Aufkochen hatte die Flüssigkeit, von dem zugesetzten Kalkwasser, eine alkalische Reaction; ist sie einmal aufgekocht und gelb geworden, so verschwindet dieselbe und sie ist dann wieder neutral.

Diese Erscheinung erfolgt auf jeden frischen Zusatz von Kalkwasser; ist aber einmal die ganze Menge des zweibasischen Kalksalzes in's dreibasische gelbe verwandelt worden, so verschwindet die alkalische Reaction des zugesetzten Kalkwassers nicht mehr.

Diese Erscheinung bei der Umwandlung des neutralen zweibasischen Kalksalzes mit Kalkwasser in gelbes, ebenfalls neutral reagirendes dreibasisches Kalksalz, zeigt sehr klar und deutlich die Natur einer mehrbasischen Säure.

Durch diese Operation ist es schwierig, ein chemisch reines, kohlensäurefreies Präparat zu erhalten. Es ist dem gelben Salze immer mehr oder weniger kohlensaurer Kalk beigemengt, dessen Bildung bei dieser Behandlung schwer zu beseitigen ist.

Das Salz stellt ein gelbes amorphes, sehr zart, wie die Stärke, anzufühlendes Pulver dar. Unter dem Mikroscope zeigt es dieselbe Form wie die Stärkemehlkügelchen. In Wasser ist es schwer löslich, im Weingeist unlöslich. Durch Säuren wird es wie die anderen Salze zersetzt.

Es enthält, so wie das Barytsalz, 5 At. Krystallwasser.

Das nachstehend untersuchte Salz wurde durch doppelte Zersetzung des mit Ammoniak versetzten zweibasischen Natronsalzes, mittelst Chlorcalcium erhalten.

Bei der Analyse erhielt ich aus :

I. 0,613 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes 0,430 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 0,611 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes 0,646 Grm. Kohlensäure und 0,152 Grm. Wasser.

Diefs giebt für das Atom des Salzes :

berechnet	gefunden
3687,5	3633

und für 100 Theile :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	28,48	28,84
7 »	Wasserstoff	87,5	2,37	2,75
15 »	Sauerstoff	1500,0	40,67	39,53
3 »	Kalkerde	1050,0	28,48	28,88
1 »	dreibas. chelidons. Kalkerde	3687,5	100,00	100,00.

Das Salz ist also gleich dem Barytsalz zusammengesetzt :

$$C_{14}\ H_7\ O_{10} + CaO,\ CaO,\ CaO + 5\ aq.$$

Zweibasisches chelidonsaures Bleioxyd.

Durch Behandeln des zweibasischen weifsen Bleisalzes mit Ammoniak, entsteht aus demselben ein dreibasisches gelbes Bleisalz.

Wird eine Auflösung des zweibasischen Kalksalzes in der Kälte mit Bleiessig versetzt, so entsteht ein gelblich weifser, flockiger Niederschlag, der dreibasisches Bleisalz mit 2 Atomen Krystallwasser ist, und der durch Verlust des Krystallwassers gelb wird.

Werden die Lösungen kochendheifs zusammengebracht, so

entsteht sogleich ein sattgelber Niederschlag; dieser ist dann ein wasserfreies dreibasisches Bleisalz.

Ich habe mir auf diese Art, durch doppelte Zersetzung des zweibasischen Kalksalzes mit Bleiessig, ein dreibasisches krystallwasserhaltiges Bleisalz, sowie wasserfreies, durch Kochen dargestellt, und werde die Analysen derselben unter I und II anführen.

Zugleich habe ich versucht, aus einem durch Ammoniak dreibasisch gemachten, zweibasischen Kalksalz (III), sowie aus einem dreibasischen Kalisalz (IV) durch Fällen mit einem neutralen essigsauren Bleioxyd, ein dreibasisches Bleioxyd darzustellen.

In beiden Fällen erhielt ich sehr schöne gelbe Niederschläge, die aber bei der Analyse nicht die gewünschten Resultate gaben, da sich die Salze, wie ich schon bemerkte, beim Auswaschen mit Wasser zersetzen und immer an Basis reicher zurückbleiben. Bei diesem Verfahren ist die Bildung von kohlensaurem Bleioxyd auch nicht ausgeschlossen.

Das Bleisalz bildet ein citronengelbes amorphes Pulver, dessen Farbe dunkler, schwach orange wird, wenn ihm etwas von dem basischen Bleisalze beigemischt ist.

Es ist im Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in Bleisalzen. Durch Säuren wird es zersetzt und entfärbt.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Salze gaben :

I. 1,104 Grm. krystallwasserhaltigen Salzes 0,6539 Grm. Bleioxyd.

1,148 Grm. krystallwasserhaltigen Salzes verloren bei 150° — 160° 0,042 Grm. Wasser.

II. 0,523 Grm. wasserfreien Salzes 0,3492 Grm. Bleioxyd.

III. 0,498 Grm. Salz gaben 0,334 Grm. Bleioxyd.

IV. 0,597 Grm. Salz gaben 0,402 Grm. Bleioxyd.

Aus den bei I erhaltenen Zahlen ergiebt sich :

das Atom des Salzes = 6432,0
Bleioxyd in Procenten = 65,06
Krystallwasserverlust = 3,60.

Daraus läfst sich die Formel : $\overline{Che}$ + 3 PbO + 2 aq. berechnen :

		berechnet	gefunden
$\overline{Che}$	2075,0	—	—
3 PbO	4183,5	64,53	65,06
2 aq.	225,0	3,46	3,60
Atom =	6483,5	—	6432.

Die anderen Analysen gaben :

	für das Atom,	für Bleioxyd in Procenten
II.	6265	66,77
III.	6237	67,07
IV.	6213	67,34
	18715	201,18
Mittel =	6238	67,06

berechnet
6258 66,84.

Bei einer Verbrennung des Salzes III gaben :
0,600 Grm. Substanz 0,3495 Grm. Kohlensäure und 0,028 Grm. Wasser.

Oder in 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	16,78	15,90
2 „	Wasserstoff	25,0	0,40	0,52
10 „	Sauerstoff	1000,0	15,98	16,52
3 „	Bleioxyd	4183,5	66,84	67,06
1 „	dreibas. chelidons. Bleioxyd	6258,5	100,00	100,00.

Die Formel des wasserfreien Bleisalzes ist :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + PbO, PbO, PbO.$$

Die des oberen wasserhaltigen :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + PbO, PbO, PbO + 2\ aq.$$

Dreibasisches chelidonsaures Silberoxyd.

Die Bereitung des Silbersalzes ist jener des Bleisalzes analog. Ich habe es zur Untersuchung aus dem mit Ammoniak versetzten zweibasischen Kalksalze und aus dem reinen gelben dreibasischen Kalksalze, durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd darzustellen versucht. Ich erhielt in beiden Fällen schöne citronengelbe Niederschläge von dreibasischem Silbersalz, welches sich aber schnell zersetzte. Schon im Filtrum, beim Abfiltriren, nimmt es eine schmutzig grünliche Farbe an, und bei aller Vorsicht während dem Trocknen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure, wird es durch die ganze Masse gelbbraun und löst sich in diesem Zustande nicht vollständig in Ammoniak auf.

Beim Fällen dürfen die Lösungen nicht heifs seyn, weil dadurch und schneller noch beim Aufkochen des Niederschlags die Zersetzung des Salzes erfolgt. Ich kann defshalb die Zusammensetzung des gelben Silbersalzes durch analytische Resultate nicht hinreichend bestätigen. Bei der Verbrennung erhielt ich wohl den richtigen Wasserstoff, der Kohlenstoff differirte aber um mehr als 1 pC.

Die Zahlen zweier Atomgewichtsbestimmungen will ich hier anführen:

I. 0,464 Grm. Salz gaben 0,3905 Grm. Chlorsilber.
II. 0,481 „ „ „ 0,410 „ „

Nr. I war aus dem Kalksalz und II aus dem dreibasischen Kalisalz bereitet.

Diefs giebt für das Atom und für Procente des Silberoxyds:

	gefunden	
I.	6390	68,08
II.	6309	68,95

berechnet
6425 67,71.

Das Silbersalz ist wasserfrei und hat die Formel :

$C_{14} H_2 O_{10} + AgO, AgO, AgO.$

Ich habe gleich Anfangs bei der Beschreibung der dreibasischen Salze bemerkt, dafs ein durch doppelte Zersetzung erhaltenes, gelbes dreibasisches Salz zweierlei Basen enthalten kann und habe angegeben, dafs dieser Fall nur bei der Fällung mit stark concentrirten Lösungen der Salze Statt findet; nicht aber, wenn diese hinreichend verdünnt sind.

Ich kann hier ein solches Salz, das zweierlei Basen, Silberoxyd und Kalkerde enthält, anführen. Ich erhielt es durch Vermischen einer concentrirten Lösung des salpetersauren Silberoxyds mit concentrirter Lösung des zweibasischen mit Ammoniak versetzten Kalksalzes.

Dieses Salz ist etwas lichter gefärbt als das vorhergehende dreibasische Silbersalz und weit beständiger. Beim Trocknen wird es kaum mehr als die meisten Silbersalze verändert und nur erst nach längerem Kochen mit Wasser zersetzt.

Bei der Analyse gaben :

I. 0,47 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes 0,314 Grm. Chlorsilber. Den Gehalt an Kalk habe ich wohl qualitativ, nicht aber quantitativ bestimmt.

II. 0,509 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes 0,363 Grm. Kohlensäure und 0,035 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich das Atom des Salzes :

berechnet	gefunden
5325	5366

und die Zusammensetzung in Procenten :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	19,71	19,47
2 „	Wasserstoff	25	0,47	0,76
10 „	Sauerstoff	1000	18,78	—
2 „	Silberoxyd	2900	54,46	54,04
1 „	Kalkerde	350	6,58	—
1 „	dreib. chelidons. Silberox.-Kalk	5325	100,00.	

Die Formel ist :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + CaO,\ AgO,\ AgO.$$

Ich erwähnte bei den dreibasischen Salzen eines Doppelsalzes mit Kali und Kalkerde; dieses habe ich dargestellt und blofs qualitativ untersucht.

Chelidonsaures Eisenoxyd.

Die Chelidonsäure löst Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; es entsteht hierbei chelidonsaures Eisenoxydul, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt, sich aber beim Abdampfen der Lösung höher oxydirt und in schmutziggelben Flocken hinausfällt.

Ich suchte die Chelidonsäure mit Eisenoxyd in Verbindung zu bringen und fällte zu diesem Behufe das zweibasische Natronsalz mit Eisenchlorid. Es entstand ein schmutziggelber, in's röthliche ziehender Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist, löslich aber in Säuren und in Ueberschufs von Eisenchlorid.

An der Luft und bei 100° wird das Salz nicht verändert und verliert dabei auch nichts an Gewicht. Bei hoher Temperatur läfst es sich an einem Punkt anzünden und verglimmt mit Funkensprühen, Eisenoxyd und etwas Kohle bleiben zurück.

0,208 Grm. Salz gaben 0,068 Grm. Eisenoxyd.

Dieser Versuch giebt für das Atom des Salzes :

berechnet	gefunden
3075	3059

für 100 Theile des Salzes :

Wasserfreie Säure	67,48	67,31
Eisenoxyd	32,52	32,69.

Daraus berechnet sich die Formel :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + Fe_2\ O_3.$$

Das Salz erfährt eine auffallende Zersetzung in seiner Lösung in Eisenchlorid oder Salzsäure.

Versetzt man eine Lösung von chelidonsaurem Alkali mit Eisenchlorid im Ueberschufs, so fällt chelidonsaures Eisenoxyd hinaus, die gröfste Menge bleibt aber in der Lösung. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist klar und lichtgelb gefärbt. Bleibt sie einige Zeit stehen, so wird sie nach und nach dunkler, später ganz dunkelschwarzbraun und undurchsichtig. Läfst man die Flüssigkeit noch längere Zeit stehen, so verliert sich nach und nach wieder diese dunkle Färbung und die Flüssigkeit wird zuletzt wieder gelb, fast farblos. Beim Erhitzen durchläuft sie schneller die Stadien dieser auffallenden Veränderung. Durch Zusatz von etwas Ammoniak wird aus der dunkelbraunen, undurchsichtigen Flüssigkeit eine rostbraune Verbindung gefällt, die sich durch einen gröfseren Zusatz von Ammoniak in schwarz verwandelt. Wahrscheinlich geht hier eine Reduction des Eisenoxyds vor und der schwarze Niederschlag rührt von Eisenoxydoxydul her.

Ist die Flüssigkeit wieder entfärbt und licht geworden, so entsteht durch Ammoniak ein rothbrauner Niederschlag. Ich habe einen solchen untersucht und fand darin auf 100 Theile :

C	7,32
H	1,56
O	33,56
$Fe_2\ O_3$	57,56,

also ganz andere Verhältnisse als in der Chelidonsäure; eine bedeutend gröfsere Menge von Sauerstoff.

Durch $C_7 H_6 O_{24}$ kann man, um einen Vergleich anzustellen, die an Eisenoxyd gebundene Säure ausdrücken.

Die Chelidonsäure geht auch mit dem gleich zusammengesetzten Chromoxyd und Antimonoxyd in Verbindung. Mit ersterem ist die Verbindung ein schöner seladongrüner Niederschlag, der erst auf Zusatz von Ammoniak oder durch Erhitzen der Lösungen von Chromalaun und chelidonsaurem Alkali hinausfällt.

Dreibasisch chelidonsaures Kali.

Eine concentrirte Auflösung des zweibasischen Kalisalzes wird auf Zusatz von Aetzkali gelb und gesteht zu gelben Krystallen.

Ich habe das zweibasische Kalisalz in Wasser aufgelöst und die Lösung mit einer alkoholischen Auflösung von Aetzkali versetzt. Die Flüssigkeit wurde gelb, trübte sich und setzte an den Wänden des Kolbens bernsteingelbe Krystalle von dreibasischem Kali ab, die beim öfteren Auswaschen mit warmem Alkohol, um das freie Kali auszuziehen, zu einer weichen, bernsteinfarbenen Masse zusammenbackten. Wird diese in der geringsten Menge kochenden Wassers aufgelöst, so krystallisirt das Salz beim Erkalten heraus.

Das krystallisirte Salz ist dunkelgelb; an der Luft verwittert es anfangs, zieht Kohlensäure an, wird dann später feucht und die gelbe Farbe verschwindet. Das reine Aetzkalifreie Salz reagirt neutral, an der Luft nimmt es eine alkalische Reaction an, indem dasselbe in kohlensaures und weifses zweibasisches Salz zersetzt wird.

Wird dieses Salz mit Ueberschufs von Aetzkali gekocht, so läfst sich darin oxalsaures Kali nachweisen.

Ich habe das dreibasische Kalisalz nicht analysirt, sondern zur Bereitung des dreibasischen Silber- und Bleisalzes verwendet.

Analog dem gelben Kalisalz verhält sich auch das Natronsalz; ein gelbes dreibasisches Ammoniaksalz darzustellen ist mir nicht gelungen.

Einbasische chelidonsaure Salze.

Von den einbasischen Salzen habe ich nur ein einziges, das Natronsalz, untersucht.

Versetzt man die Lösung eines zweibasischen Salzes mit etwa ein Drittheil Chelidonsäure, bringt zum Kochen und läfst erkalten, so krystallisirt das einbasische Salz hinaus und die im Ueberschufs zugesetzte Säure bleibt in der Lösung.

Ebenso verhält es sich mit einer verdünnten Mineralsäure, die zu einer concentrirten Lösung eines zweibasischen Salzes zugesetzt, das einbasische krystallinisch abscheidet.

Wird ein bedeutender Ueberschufs an Säure gegeben, oder löst man das zweibasische Salz im Kochen auf, so erhält man ein saures Salz, worin auf 1 Atom einbasischen Salzes 1 Atom Chelidonsäurehydrat in Verbindung ist, und das aus der sauren Lösung herauskrystallisirt. Mit Silberoxyd und Bleioxyd scheinen keine einbasischen Salze zu bestehen, da aus der Chelidonsäure selbst durch salpetersaures Silberoxyd oder Bleioxyd gleich ein zweibasisches Salz gefällt wird. Durch concentrirte Salpetersäure lassen sich wieder die Basen, Silberoxyd und Bleioxyd, von der Chelidonsäure als salpetersaure Salze abscheiden, ohne dafs ein einbasisches oder saures chelidonsaures Salz sich zu bilden scheint.

Die einbasischen Salze sind nicht beständig; durch öfteres Umkrystallisiren werden sie in saure und zweibasische Salze zersetzt; das zweibasische Salz krystallisirt heraus und das saure bleibt in der Lösung.

Aus 3 Atomen eines einbasischen Salzes entsteht dann 1 Atom saures und 1 Atom zweibasisches Salz.

$$\left.\begin{array}{l}\overline{Che} + HO, HO, MO\\ \overline{Che} + HO, HO, MO\\ \overline{Che} + HO, HO, MO\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\overline{Che} + HO, HO\ MO\\ \overline{Che} + HO, HO, HO\\ \overline{Che} + HO, MO, MO,\end{array}\right.\begin{array}{l}\}\text{1 At. saures Salz}\\ \text{1 At. zweib. Salz.}\end{array}$$

Ihre Darstellung in reinem Zustande ist defshalb schwierig.

Die einbasischen Salze sind ungefärbt, sie krystallisiren in feinen Nadeln, so wie die zweibasischen, haben aber eine saure Reaction und enthalten ebenfalls Krystallwasser, das bei 100° nicht fortgeht. Das nachstehend untersuchte Natronsalz habe ich durch Zusammenbringen und Auflösen des zweibasischen Natronsalzes mit Chelidonsäure bereitet.

Es krystallisirte in feinen Nadeln, durch einmaliges Umkrystallisiren wurde es gereinigt.

Bei 100° C. getrockneten Salzes gaben :

I. 0,347 Grm. Substanz 0,074 Grm. kohlensauren Natron.

II. 0,573 Grm. Substanz 0,722 Grm. Kohlensäure und 0,163 Grm. Wasser.

Diefs entspricht für das Atom des Salzes :

berechnet	gefunden
3028,4	3087

und in 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	34,67	34,37
7 „	Wasserstoff	87,5	2,88	3,16
15 „	Sauerstoff	1500,0	49,54	49,81
1 „	Natron	390,9	12,91	12,66
1 „	einbas. chelidons. Natron	3028,4	100,00	100,00.

Die Formel des einbasischen Salzes ist :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO, HO, NaO + 3\ aq.$$

Saure chelidonsaure Salze.

Diese habe ich durch heifses Auflösen der zweibasischen Salze in Salzsäure erhalten und ein Kalk-, Baryt- und Natronsalz

dargestellt. Diese sauren Salze krystallisiren aus der salzsauren Lösung in feinen Nadeln oder kleinen Schuppen, sind in Wasser löslich und reagiren sauer. Sie enthalten auch Krystallwasser, welches, wie bei den vorhergehenden, bei 100° C. nicht fortgeht.

Sie sind keine zufälligen Verbindungen oder gar Gemische, denn durch Umkrystallisiren werden sie nicht verändert und nur durch oftmaliges Behandeln mit Salzsäure ist es möglich, das eine Atom Basis noch abzuscheiden. Ich habe schon früher, bei der Bereitung der Chelidonsäure, die man defshalb schwierig aus dem Kalksalze kalkfrei darstellen kann, darauf aufmerksam gemacht.

Das saure Kalksalz bei 100° C. getrocknet, gab bei der Analyse :

I. 0,378 Grm. Substanz 0,044 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 0,573 Grm. Substanz 0,840 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich das Atom des Salzes :

berechnet	gefunden
5287,5	5369,0

und die procentische Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden
28 Aeq.	Kohlenstoff	2100,0	39,72	39,92
11 „	Wasserstoff	137,5	2,60	2,65
27 „	Sauerstoff	2700,0	51,07	50,91
1 „	Kalkerde	350,0	6,61	6,52
1 „	saures Kalksalz	5287,5	100,00	100,00.

Das Salz ist daher eine Verbindung von :

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ HO,\ CaO \\ C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ HO,\ HO \end{matrix}\right\} + 2\ aq.$$

Analog diesem zusammengesetzt ist das

saure Barytsalz.

0,645 Grm. bei 100° trocknen Salzes gaben 0,135 Grm. kohlensauren Baryt.

Hieraus läfst sich dieselbe Zusammensetzung wie bei dem Kalksalz berechnen, und das Atom des Salzes ist demnach :

	berechnet	gefunden
	5894	5885.
Baryt in Procenten	16,23	16,26,

und die Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO, HO, BaO \\ C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO, HO, HO \end{matrix}\right\} + 2\ aq.$$

Das saure Natronsalz

gab folgende Resultate : 0,510 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterliefsen 0,062 Grm. kohlensaures Natron. Diefs entspricht :

	berechnet	gefunden
Atom des Salzes	5441	5477
Natron in Procenten	7,18	7,14

und führt zu der Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO, HO, NaO \\ C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO, HO, HO \end{matrix}\right\} + 3\ aq.$$

Schliefslich mufs ich hier bei den Salzen eines Bleisalzes erwähnen, das auf 1 Aeq. Säure 6 At. Bleioxyd enthält und ein

basisches chelidonsaures Bleioxyd ist.

Ich erhielt dasselbe durch doppelte Zersetzung des mit Ammoniak versetzten Kalksalzes mittelst Bleiessig im Kochen.

Es unterscheidet sich schon im Aeufsern von dem dreibasischen Bleisalz durch seine dunklere Farbe; es ist schwach orangegelb gefärbt.

0,953 Grm. bei 100° C. trocknen Salzes gaben 0,763 Grm. Bleioxyd.

Aus diesem Versuch ergiebt sich für das Atom des Salzes:

	berechnet	gefunden
	10442	10452

und für 100 Theile:

Wasserfreie Säure	19,87	19,94
Bleioxyd	80,13	80,06.

Diese Resultate entsprechen einem Atom wasserfreier Säure auf 6 At. Bleioxyd und der Formel:

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + 3\ PbO + 3\ PbO.$$

Dieses Salz ist folglich als ein eigentlich basisches Salz der Chelidonsäure zu betrachten.

Chelidonsäurehydrat.

Durch die Untersuchung der verschiedenen Verbindungen der Chelidonsäure mit Basen, habe ich zu beweisen gesucht, dafs die Formel der wasserfreien Säure $= C_{14}\ H_2\ O_{10}$ ist, dafs sie mit ein, zwei und drei Atomen MO in Verbindung geht und sich dadurch als eine dreibasische Säure charakterisirt. Ich habe zugleich Verbindungen untersucht, die als die eigentlich sauren und andere, die als die basischen Salze einer dreibasischen Säure zu betrachten sind. In letzteren ist 1 At. dreibasischen Salzes mit 3 Atomen MO, in ersteren 1 At. eines einbasischen Salzes mit 1 Aeq. Säurehydrat =

$$\overline{Che} + MO, MO, MO + 3\ MO$$
$$\overline{Che} + HO, HO, MO + \overline{Che}\ 3\ HO$$

in Verbindung.

Denkt man sich in den dreibasischen Salzen, die keine basischen Salze seyn können, da die Silbersalze, sowie das Kalisalz und die übrigen Salze der Alkalien, diese Betrachtungsweise nicht zulassen, die 3 At. MO durch 3 Aeq. Wasser ersetzt, so erhält man für das Hydrat der Chelidonsäure die Formel:

$C_{14}\ H_2\ O_{10} + 3\ HO$.

Bei der Untersuchung des Säurehydrats findet man diese Annahme nicht bestätigt, wenn von dem Hydrat einer Säure vorausgesetzt wird, dafs dessen Hydratwasser bei der Kochhitze des Wassers, also bei 100° C., sich von der Säure nicht trennen darf.

Ich werde nun die analytischen Ergebnisse des bei 100° C. getrockneten Säurehydrats, dessen Eigenschaften ich zum Theil schon im Anfange bei der Darstellung der Säure beschrieben habe, anführen.

I. 0,365 Grm. Säure gaben 0,604 Grm. Kohlensäure und 0,075 Grm. Wasser.

II. 0,270 Grm. Säure gaben 0,449 Grm. Kohlensäure und 0,055 Grm. Wasser.

III. 0,2965 Grm. Säure gaben 0,497 Grm. Kohlensäure und 0,068 Grm. Wasser.

Diefs giebt in Procenten :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	45,37	45,13	45,70	45,40
Wasserstoff	2,26	2,28	2,54	2,36
Sauerstoff	52,37	52,59	51,76	52,24.

Berechnet man aus diesen gefundenen Zahlen eine Formel, so wäre der einfachste Ausdruck derselben $C_7\ H_2\ O_6$, und der der wasserfreien Säure $= C_7\ H\ O_5$; diefs ist aber gerade das halbe Atom der in den Salzen gebundenen wasserfreien Säure; sie mufs also doppelt so grofs genommen werden und giebt in 100 Theilen :

		berechnet		gef. im Mit.
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	45,65	45,40
4 »	Wasserstoff	50	2,17	2,36
12 »	Sauerstoff	1200	52,18	52,24
1 »	bei 100° getrockn. Säurehydrat	2300	100,00	100,00.

Die bei 100° C. getrocknete Säure unterscheidet sich von der in den Salzen enthaltenen wasserfreien Säure durch die Elemente von 2 Aeq. Wasser. Aus der Untersuchung ihrer Verbindungen mit Basen geht aber hervor, dafs sich die Säure mit 3 Aeq. Basis zu einem neutralen Salz verbindet; sie mufs also auch 3 Aeq. basisches, durch Metalloxyde ersetzbares Wasser enthalten haben.

In dem bei 100° C. getrockneten Hydrate findet man aber nur zwei; es ist also das dritte Aequivalent basisches, in den Salzen durch 1 At. MO repräsentirtes Wasser so schwach und lose an das Radical der Säure gebunden, dafs es sich schon bei einer Temperatur von 100° C. davon trennt und mit dem Krystallwasser der Säure entweicht.

Ich habe den Wasserverlust, welchen das krystallisirte Säurehydrat bei 100° C. erleidet, bestimmt. Es verloren :

I. 0,595 Grm. lufttrockener Säure 0,0525 Grm. Wasser.
II. 0,598 „ „ „ 0,0540 „ „

Diefs entspricht auf 1 Aeq. des krystallisirten Säurehydrats 2 At. Wasser, und in 100 Theilen :

berechnet	gefunden	
8,91	8,82	9,03.

Von einer durch freiwilliges Abdampfen in langen Nadeln krystallisirten Säure erhielt ich einen gröfseren, 3 Aeq. Wasser entsprechenden Wasserverlust durch das Trocknen des lufttrocknen Säurehydrats bei 100° C.

0,618 Grm. verloren 0,078 Grm. Wasser.

Dieser Verlust entspricht :

für 100 Theile der Säure 12,62 Wasser
3 At. Wasser fordern 12,79 „

Die Säure tritt also mit zweierlei Krystallwassergehalt auf, je nachdem sie aus heifsen Lösungen durch Abkühlen oder freiwilliges Abdampfen krystallisirt wird.

Der Wasserverlust bei 100° C. ist daher nebst dem einen Aequivalent basischen Wassers einmal 1 Atom, das anderemal 2 Atome Krystallwasser und die Formel der krystallisirten Säure mufs einmal durch :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ HO,\ HO + aq.$$

und das anderemal durch :

$$C_{14}\ H_2\ O_{10} + HO,\ HO,\ HO + 2\ aq.$$

ausgedrückt werden.

Durch das Verhalten des Säurehydrats, bei 100° C. 1 At. basischen Wassers abzugeben, macht die Chelidonsäure eine Ausnahme von den anderen organischen Säuren.

Man findet indessen auch andere Säuren, die ihr Hydratwasser bei höheren Temperaturen zum Theil oder auch ganz abgeben. Die Bernsteinsäure zeigt dieses Verhalten. Bei 140° C. giebt sie die Hälfte, ein halbes Atom ihres Hydratwassers ab; sie kann auch wasserfrei erhalten werden, ohne dabei die Eigenschaften einer Säure eingebüfst zu haben; sie nimmt das verlorene Hydratwasser beim Auflösen in Wasser wieder auf. Eben so die Itaconsäure.

Die Eigenschaft, das Hydratwasser zum Theil abzugeben, findet man bei der Phosphorsäure im hohen Grade ausgesprochen. Sie kann ein oder zwei Atome ihres Hydratwassers bei gewissen Temperaturen abgeben und dasselbe Verhalten zeigen ihre ein- und zweibasischen Salze, aus denen das basische Wasser auch noch abgeschieden werden kann.

Es war denkbar, dafs das dritte Atom basischen Wassers in den zweibasischen chelidonsauren Salzen, wie bei dem Säurehydrat, bei einer gewissen Temperatur ausgeschieden werden könne. Ich habe deshalb das Verhalten der zweibasischen chelidonsauren Salze bei höherer Temperatur untersucht und fand, dafs bei dem Natronsalz und dem Kalksalz alles Krystallwasser zwischen 150° — 160° C. fortgeht und dafs nun das getrocknete Salz, neben zwei Atomen Metalloxyd, noch ein Atom

basischen Wassers enthält und = $\overline{Che}$ + HO, MO, MO zusammengesetzt ist.

Das Atom basische Wasser, das die Säure so leicht schon bei 100° C. verliert, wird aus den Salzen bei einer Temperatur von 150° — 160° C. noch nicht vertrieben, es kann defshalb dieses eine Atom Wasser in den zweibasischen Salzen nicht jenes seyn, welches aus dem Säurehydrat schon bei 100° C. fortgeht; daher mufs man sich über dieses dritte Atom Wasser folgende Vorstellung bilden:

Nach allgemeinen chemischen Gesetzen können im Chelidonsäurehydrat alle drei Atome Wasser nicht mit gleicher Kraft gebunden seyn; das dritte Atom ist offenbar am schwächsten, das zweite schwächer als das erste gebunden.

Wird nun Chelidonsäurehydrat mit einer fixen Basis theilweise gesättigt, so wird offenbar zuerst das am schwächsten gebundene, das dritte Atom, oder dasjenige Atom Wasser ersetzt, welches vom Säurehydrat bei 100° C. schon fortgeht. An die Säure ist also statt des dritten Atoms der flüchtigen Basis Wassers, ein nicht flüchtiges Metalloxyd getreten, welches natürlich bei 100° C. nicht vertrieben werden kann. Die beiden übrigen Atome Wasser sind aber, wie das Säurehydrat beweist, bei 100° C. nicht abscheidbar. Das einbasische Natronsalz giebt das Beispiel davon.

Wird das dritte Atom basischen Wassers anstatt durch eine fixe Basis, durch eine flüchtige, durch Ammoniak ersetzt, so geht das Ammoniak ebenso wie das Wasser bei 100° C. fort, wie die oben angeführte Untersuchung des Ammoniaksalzes zeigte.

Wird dem Chelidonsäurehydrat noch ein zweites Atom Metalloxyd hinzugesetzt, so wird dadurch ebenso von den beiden noch übrigen Atomen Wasser das schwächer gebundene, also das zweite Atom, vertreten werden. Das Atom Wasser, welches in den Salzen mit zwei Atomen fixer Basis enthalten ist, kann daher nur das erste des Hydratwassers seyn, welches unter allen

am energischsten gebunden ist; es wird also eben so wenig, wie im Säurehydrat, bei 100° C. vertrieben werden können.

Dieser Ansicht scheint das untersuchte Ammoniaksalz zu widersprechen. Es gab bei 100° C. getrocknet die Formel = $\overline{Che}$ + AmO + AmO, und wurde aus dem zweibasischen Kalksalze $\overline{Che}$ + HO, CaO, CaO durch kohlensaures Ammoniak dargestellt. Nach der oben angeführten Ansicht müfste dieses Ammoniaksalz so zusammengesetzt seyn = $\overline{Che}$ + HO, AmO, AmO; das darin enthaltene Wasser wäre wie im Kalksalze, das erste Atom des Säurehydrats, dürfte also bei 100° C. nicht flüchtig seyn, dafür müfste das eine Atom AmO, das dritte Atom basischen Wassers vertretend, bei 100° C. fortgegangen seyn und es hätte somit das Ammoniaksalz die Formel = $\overline{Che}$ + HO, AmO geben müssen. Dieses findet ohne Zweifel auch so Statt. Allein zu Ende des Processes befindet sich in der Flüssigkeit das Ammoniaksalz = $\overline{Che}$ + HO, AmO neben freiem Ammoniak, welches offenbar nun das erste Atom Wasser vertritt und das Ammoniaksalz in $\overline{Che}$ + AmO + AmO verwandelt und welches dann erst beim Krystallisiren die übrigen Atome Wasser aufnimmt.

Diese zuletzt angeführte Erklärung der Entstehung des Ammoniaksalzes setzt voraus, dafs Ammoniumoxyd im Stande ist, auch das erste Atom des basischen Wassers der Chelidonsäure zu vertreiben und seine Stelle einzunehmen; eine Voraussetzung, welche durch bestimmte Versuche bewiesen werden mufs, um zur Erklärung dienen zu können.

Versucht man das gelbe dreibasische Ammoniaksalz:

$$\overline{Che} + AmO, AmO, AmO$$

darzustellen, so gelingt diefs nicht, auch wenn man Chelidonsäurehydrat mit Aetzammoniak im Ueberschufs versetzt, nie, auch beim Kochen nicht, wird die Flüssigkeit gelb gefärbt, wie schon oben bei den dreibasischen alkalischen Salzen angeführt wurde. Es kann nicht geschehen wegen der geringen Verwandtschaft der

wasserfreien Chelidonsäure zu einem dritten Atom einer flüchtigen Basis, gleichgültig, ob Wasser oder Ammoniak.

Die Meconsäure giebt bei 100° C. das dritte Atom Hydratwasser nicht ab, es kann also ein gelbes dreibasisches meconsaures Ammoniumoxyd dargestellt werden.

Versetzt man aber ein zweibasisches chelidonsaures Salz, z. B. das Kalksalz = $\overline{Che}$ + HO, CaO, CaO mit Ammoniak, so entsteht augenblicklich eine gelbe Färbung der Flüssigkeit, d. h. das erste Atom Wasser ist durch Ammoniumoxyd ersetzt worden. Fällt man nun die Flüssigkeit mit Baryt, Blei oder Silbersalz, so entsteht ein Niederschlag des dreibasischen Salzes mit der entsprechenden Base. Die oben angeführten und untersuchten dreibasischen Salze sind zum Theil so dargestellt worden.

Aus den zweibasischen Salzen läfst sich aber dennoch das darin enthaltene eine (respective erste) Atom basischen Wassers vertreiben. Die Salze mit fixer Basis erfordern hierzu einer Temperatur von 200° C. Durch das Trocknen bei dieser hohen Temperatur erleidet die Säure in den Salzen keine Zersetzung, sie werden im Aeufseren nicht merklich verändert, nur etwas gelblich gefärbt.

Das zweibasische Blei- und Kalksalz unterwarf ich diesem Versuche:

I. 0,969 Grm. bei 100° C. trocknem Bleisalz, verloren bei 200° C. 0,041 Grm. Wasser.

II. 0,554 Grm. des bei 200° getrockneten Salzes gaben 0,424 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

Diefs entspricht auf 1 At. Bleisalz =

$$\overline{Che} + HO, PbO\ PbO + aq.$$

zwei Atomen Wasser und in Procenten:

gefunden	berechnet auf 2 At. Wasser
4,23	4,42

und für Kohlenstoff und Wasserstoff in 100 Theilen:

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	21,58	20,86
2 „	Wasserstoff	25	0,51	0,68
10 „	Sauerstoff	1000	20,57	
2 „	Bleioxyd	2789	57,34	
		4864	100,00.	

Das Bleisalz hat nebst dem einen Atom seines Krystallwassers also auch das basische erste Atom Wasser abgegeben und ist = C_{14} H_2 O_{10} + 2 PbO.

Die Formel : C_{14} H_2 O_{10} + HO, 2 PbO fordert einen Wasserstoffgehalt = 0,75, der gröfser als der gefundene ist.

Dieselben Resultate erhielt ich beim

Kalksalz.

I. 0,924 Grm. bei 100° trocknen Kalksalzes gaben, bei 200° C. getrocknet, einen Wasserverlust = 0,172 Grm.

II. 0,4435 Grm. bei 200° trocknen Salzes gaben 0,6045 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

Diefs giebt für das Atom des Kalksalzes :

$\overline{Che}$ + HO, 2 CaO + 5 aq.

einen Wasserverlust = 6 At. Wasser.

In 100 Theilen :

berechnet	gefunden
19,56	18,62

und für Kohlenstoff und Wasserstoff in Procenten :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	37,84	37,45
2 „	Wasserstoff	22	0,90	1,12
10 „	Sauerstoff	1000	36,04	
2 „	Kalkerde	700	25,22	
		2775	100,00.	

Das Kalksalz verliert also bei 200° C. nebst seinen 5 At. Krystallwasser, das schon bei 150° C. fortgeht, auch das eine erste Atom basischen Wassers und ist : C_{14} H_2 O_{10} + 2 CaO.

Das bei 100° C. getrocknete Ammoniaksalz hat dieselbe Formel wie das bei 200° C. getrocknete Blei- und Kalksalz, und diese könnte, sowie jene der bei 100° C. getrockneten Säure durch die einfache Formel C_7 H O_5 + MO ausgedrückt werden.

Durch diese Eigenschaft der Säure und ihrer Salze wurde ich veranlafst, das Verhalten der bei 100° C. getrockneten Säure noch bei einer höheren Temperatur zu untersuchen; da es möglich schien, dafs vielleicht das zweite Atom Hydratwasser der Säure bei einer höheren Temperatur sich ebenfalls von dem Radical der Säure trennen dürfte.

Ich gelangte aber bis jetzt aus Mangel an Material zu keinen befriedigenden Resultaten :

Eine unter einer Glocke über Schwefelsäure lange Zeit getrocknete Säure, wurde auch bei 100° C. getrocknet :

1,003 Grm. Substanz verloren noch 0,011 Grm.; weiter bei 110° — 150° C. getrocknet, entstand nach und nach ein Verlust von 0,020 Grm. Wasser.

Dieser Wasserverlust macht auf 1 Aeq. Säure ein halbes Atom Wasser aus.

Weiter über 150° — 200° C. erhitzt, gab die Säure kein Wasser mehr ab; bei 210° C. aber erfolgte wieder eine bedeutende Gewichtsabnahme.

Ich bemerke diesen Versuch nur nebenbei und kann daraus vorläufig keine weiteren Folgerungen ziehen, bevor ich die Versuche nicht werde wiederholt haben. Die Gewichtsabnahme der bei 100° C. getrockneten Säure, durch weiteres Trocknen bei 150° C., ist constatirt. Der Gewichtsverlust mufs Wasser seyn, da die Säure erst bei 220° — 225° C. sich zu zersetzen anfängt und entspricht einem halben Atom.

Durch die vorhergehenden Versuche habe ich die Zusammensetzung der Chelidonsäure und ihrer Salze festgesetzt.

Die Chelidonsäure bietet so viele Erscheinungen dar, die an die Meconsäure erinnern, dafs es im Voraus anzunehmen war, dafs Beide in ihrer Zusammensetzung nicht weit differiren können. Beide sind dreibasische Säuren; die dreibasischen Salze beider sind gleich gelb gefärbt; die zweibasischen weifs und krystallisirbar; bei hoher Temperatur zersetzen sich beide unter Entwickelung von reinem kohlensaurem Gas in andere Säuren.

Vergleicht man nun die Zusammensetzung der wasserfreien Säuren untereinander, so findet man, dafs sich die Chelidonsäure von der Meconsäure dadurch unterscheidet, dafs sie um 1 Aeq. Wasserstoff mehr, dagegen um 1 Aeq. Sauerstoff weniger als die Meconsäure enthält.

Man kann sich vorstellen, in der Chelidonsäure wäre 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt, oder umgekehrt:

$$\text{Chelidonsäure} = C_{14}\, H \begin{matrix} O_{10} \\ H \end{matrix}, - C_{14} \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} O_{10} = \text{Meconsäure}^{*)}.$$

Vergleicht man die Chelidonsäure noch mit anderen ihr ähnlichen Säuren, z. B. mit der Chinasäure und Gallussäure, so läfst sich ein gewisser Zusammenhang nicht verläugnen, wenn

---

*) Ich hatte den Gedanken, die Chelidonsäure könne eine niedrigere Oxydationsstufe der Meconsäure (meconige Säure) seyn und beide gleichen Wasserstoffgehalt haben, und berechnete defshalb die Analysen der Meconsäure von Liebig auf die neuen Atomgewichte und bekam wirklich für das Säurehydrat die Formel:

$$C_{14}\, H_2\, O_{10} + 3\, HO.$$

Diese fordert	C 41,79	H 2,48	O 55,73
Liebig fand	C 41,72	H 2,59	O 55,69
Die Formel $C_{14}\, H\, O_{11} + 3\, HO$ fordert	C 42,00	H 2,00	O 56,00.

Nach diesem müfste man die Formel: $C_{14}\, H_2\, O_{11} + 3\, HO$ als die richtige betrachten; doch auf die Salze läfst sie sich nicht anwenden; in diesen wäre der Wasserstoffgehalt um 0,1 — 0,2 geringer als der berechnete. Die von Liebig aufgestellte Formel: $C_{14}\, H\, O_{11} + 3\, HO$ bleibt daher die richtige.

auch, so wie meine vorhergehende Untersuchung über die Chelidonsäure, auch die über Chinasäure und Gallussäure noch manche Frage unentschieden liefsen, z. B. warum bei diesen Salzen das Krystallwasser erst bei hohen Temperaturen fortgeht; so viel ist aber gewifs, glaube ich, dafs sie 14 At. Kohlenstoff, sowie die Meconsäure und die Chelidonsäure, in einem Atom wasserfreier Säure enthalten.

Liebig sagt in seinem Handbuch der organischen Chemie S. 918 :

> »Die Gallussäure ist nämlich C_7 H_3 O_5, kann mithin als Chinasäure C_7 H_4 O_4 betrachtet werden, worin 1 Aeq. H ersetzt ist durch 1 Aeq. O.«

Dann wäre derselbe Zusammenhang zwischen der Chinasäure und Gallussäure, so wie zwischen der Meconsäure und der Chelidonsäure, und die zwei erstèren Säuren stehen gewifs auch mit den zwei letzteren in naher Beziehung.

Zum Schlufs führe ich noch ein Schema der untersuchten chelidonsauren Verbindungen an :

C_{14} H_2 O_{10} wasserfreie Chelidonsäure = $\overline{Che}$

$\overline{Che}$ + HO, HO bei 100° getrocknete Chelidonsäure.

$\overline{Che}$ + HO, HO HO + aq. aus heifsen Lösungen krystallisirt.

$\overline{Che}$ + HO, HO, HO + 2 aq. durch allmäliges Abdampfen krystallisirt.

$\overline{Che}$ + AgO, AgO, AgO = dreibasischem Silbersalz.

$\overline{Che}$ + CaO, AgO, AgO = » Silberkalksalz.

$\overline{Che}$ + HO, AgO, AgO = zweibasischem Silbersalz.

$\overline{Che}$ + BaO, BaO, BaO + 5 aq. = dreibasischem Barytsalz.

$\overline{Che}$ + HO, BaO, BaO + aq. = zweibasischem »

$\left.\begin{matrix}\overline{Che} + HO, HO, BaO \\ \overline{Che} + HO, HO, HO\end{matrix}\right\}$ + 2 aq. = saurem Barytsalz.

$\overline{Che}$ + CaO, CaO, CaO + 5 aq. = dreibasischem Kalksalz.

$\overline{Che}$ + CaO, KO, KO + ? aq. = dreibasischem Kalikalksalz.

$\overline{Che}$ + HO, CaO, CaO + 5 aq. = zweibasischem Kalksalz.

Che + HO, CaO, CaO = zweibasischem Kalksalz bei 150° C. getrocknet.

Che + CaO, CaO = zweibasischem Kalksalz bei 200° C. getrocknet.

Che + HO, HO, CaO
Che + HO, HO, HO } 2 aq. = saurem Kalksalz.

$\overline{Che}$ + HO, NaO, NaO + 7 aq. = zweibasischem Natronsalz.

$\overline{Che}$ + HO, NaO, NaO = zweibasischem Natronsalz bei 150° C. getrocknet.

$\overline{Che}$ + HO, HO, NaO + 3 aq. = einbasischem Natronsalz.

$\overline{Che}$ + HO, HO, NaO
$\overline{Che}$ + HO, HO, HO } + 3 aq. saurem Natronsalz.

$\overline{Che}$ + PbO, PbO, PbO + 2 aq. = dreibasischem Bleisalz.

$\overline{Che}$ + PbO, PbO, PbO = dreibasischem Bleisalz, wasserfrei.

$\overline{Che}$ + HO, PbO, PbO + aq. = zweibasischem Bleisalz.

$\overline{Che}$ + PbO, PbO = zweibasischem Bleisalz bei 200° C. getrocknet.

$\overline{Che}$ + PbO, PbO, PbO + 3 PbO = basischem Bleisalz.

$\overline{Che}$ + Fe_2 O_3 = neutralem Eisenoxydsalz.

$\overline{Che}$ + HO, AmO, AmO + 3 aq. = zweibasischem Ammoniaksalz.

$\overline{Che}$ + AmO, AmO = zweibasischem Ammoniaksalz bei 100° C. getrocknet.

Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether;

von *Ebelmen* *).

Ich habe in dieser Abhandlung die Resultate meiner Untersuchungen über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Borsäure und Kieselsäureverbindungen mit den Aetherarten vereinigt. Ich werde die Resultate in der Reihenfolge angeben, wie die Versuche angestellt worden sind.

Aetherverbindungen mit Borsäure.

Eine charakteristische Eigenschaft der Borsäure ist die, dafs sie die Flamme des Alkohols grün färbt. Durch den Alkoholdampf wird eine nicht unbeträchtliche Menge von Borsäure mit fortgenommen.

Gmelin hat diese Eigenschaft zur Bestimmung dieser Säure in verschiedenen Mineralien und hauptsächlich im Turmalin benutzt. Das Verfahren Gmelin's, dessen Princip ich mitzutheilen mich bemühen werde, bestand darin, die Borsäure im wasserfreien Zustand in Verbindung mit fixen Alkalien zu erhalten, diese Mischung zu wägen und nach und nach mit Alkohol zu versetzen, welchen er anzündete, so dafs die Flamme grün wurde. Der Gewichtsverlust des Salzrückstandes ergab die Quantität der Borsäure. Bei Anwendung dieser Methode bemerkte ich zu meinem Erstaunen, dafs beim Abrauchen eines bestimmten Gewichts Alkohol über einer bekannten Menge Borsäure die ver-

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XVI S. 129. Eine vorläufige Notiz von dieser Arbeit ist schon Bd. LII S. 322 und 324 dieser Annalen abgedruckt.

flüchtigte Quantität der Säure weit beträchtlicher war, als wenn man statt des Alkohols ein gleiches Gewicht Wasser anwandte. Durch folgende Zahlen kann man sich davon überzeugen.

0,266 Grm. Borsäure wurden mit 13 Grm. Wasser vermischt. Es wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand zum Rothglühen erhitzt. Die geschmolzene Säure wog 0,253, Verlust 0,013 oder 5 pC.

0,260 Grm. geschmolzene Säure wurden mit 10 C.C. Alkohol von 36° gemischt. Die Mischung wurde bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft und der Rückstand zum Schmelzen erhitzt; er wog 0,150 Verlust = 0,110 oder 42 pC.

Nachdem noch 10 C.C. Alkohol zu dem Rückstand von 0,150 hinzugefügt und wie vorher behandelt worden, blieb nur noch 0,083. Der Verlust betrug also 0,067 oder 44 pC.

Endlich hinterliefs ein dritter Zusatz von 10 C.C. Alkohol einen neuen Rückstand von 0,038 Grm. Der Verlust war also 0,045 oder 54 pC.

Diese Resultate wären unerklärlich, wenn man hinzufügte, dafs die Borsäure nur nach Mafsgabe der Tension ihres eignen Dampfes durch Alkohol und Wasserdampf bei den der Abdunstung beider Flüssigkeiten entsprechenden Temperaturen verflüchtigt wird, weil in diesem Fall das Wasser mehr Säure mit sich nehmen müsse, als der Alkohol. Man mufste vermuthen, dafs die Borsäure hier mit den Elementen des Alkohols flüchtigere Verbindungen bilde als die Säure selbst ist, und defshalb in gröfserem Verhältnifs durch den Alkoholdampf verflüchtigt werde. Diese Voraussetzungen habe ich bestätigt, indem ich eine Verbindung von Borsäure mit Aether isolirte, welche sich unter denselben Umständen, wie die beschriebenen, erzeugt.

Borsaures Aethyloxyd.

Hier folgt nach einigen Versuchen die Methode, welche ich zur Bereitung befolgt habe. Eine Quantität Borsäure, welche

vorher sehr fein gepulvert worden, setzte ich die gleiche Menge absoluten Alkohol in einer tubulirten Retorte zu. In einigen Minuten stieg die Temperatur der Mischung auf 50°, während die äufsere Luft nur 18° hatte. Nachdem die Retorte, an welcher ein Thermometer angebracht war, erhitzt worden, begann die Flüssigkeit erst gegen 90° zu sieden, und von diesem Augenblick an stieg die Temperatur beständig. Bei ungefähr 110° wurde die Destillation unterbrochen, um die Flüssigkeit zu cohobiren, welche in den Recipienten übergegangen war; man destillirte von neuem bis zu 110°. Die Borsäure hatte sich bei dieser Operation bedeutend aufgebläht und die bei der Destillation darüber schwimmende Flüssigkeit war am folgenden Tag vollständig eingesogen worden. Das Destillat roch ein wenig knoblauchartig, trübte sich durch Wasserzusatz stark und brannte mit einer vollkommen grünen Farbe, weifse Dämpfe von Borsäure ausstofsend. Der halbfeste Retorteninhalt wurde zerkleinert und während 24 Stunden mit wasserfreiem Aether in Digestion gesetzt, wodurch eine vollkommene Zertheilung eintrat. Die klar gewordene ätherische Lösung wurde in eine Retorte abgegossen, die in einem Oelbad lag und mit einem Verdichtungsapparat in Verbindung stand. Es erforderte eine Temperatur von ungefähr 200°, um die letzten Spuren von Aether und Alkohol zu entfernen. In der Retorte blieb ein beträchtlicher klebriger Rückstand von ambraähnlicher Farbe, welcher bei 200° in Berührung mit der Luft dicke Dämpfe gab, die sich durch Erkalten verdichteten.

Dieses Product, welches ich als Borsäureäther betrachte, nähert sich in seinen physischen Eigenschaften der Borsäure und deren Salzen, welche bekanntlich durch Schmelzen einen glasartigen Zustand annehmen. Diefs ist ein wahrhaft durchsichtiges Glas, bei gewöhnlicher Temperatur aber schon ziemlich weich und man kann es bei 40° in feine Fäden ausziehen. Es hat einen schwach ätherischen Geruch und brennenden Geschmack;

auf die Haut gebracht, erregt es eine starke Empfindung von Wärme und verwandelt sich in einen weifsen Staub von Borsäurehydrat. Dieselbe Umwandlung erleidet es durch Luftzutritt, sie findet aber nur sehr langsam bei Stücken von gewisser Gröfse Statt, welche am Ende undurchsichtig werden. Mit Wasser angerieben, zersetzt sich der Borsäureäther sehr rasch, unter starker Wärmeentwickelung; es hat sich wieder Alkohol gebildet, welcher durch Destillation aus der wässerigen Flüssigkeit abgeschieden werden kann.

Der Borsäureäther ist flüchtig, aber nicht destillirbar. Gegen 200° giebt er an der Luft dicken Rauch. Versucht man ihn zu destilliren, so zersetzt er sich und hinterläfst einen bedeutenden Rückstand von geschmolzener Borsäure. Wenn man ihn in absolutem Alkohol löst und die Mischung destillirt, so nimmt der Alkohol eine solche Quantität von Borsäureäther mit hinweg, dafs er zu einer festen Masse gesteht, wenn man Wasser hinzusetzt.

Er ist brennbar und brennt mit grüner Flamme unter Erzeugung eines weifsen Rauches, indem er einen Rückstand von geschmolzener Borsäure läfst. Er ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich und hält diese Flüssigkeiten mit grofser Kraft zurück, denn es bedarf einer Temperatur von 200°, um die letzten Spuren derselben auszutreiben. Diese Lösungen gestehen zu festen Massen, wenn Wasser zugesetzt wird.

Analyse. Die Analyse des Borsäureäthers hat mir grofse Schwierigkeiten verursacht. Seine weiche Beschaffenheit, seine Veränderlichkeit an der Luft, machen seine Behandlung und das Mischen mit Kupferoxyd sehr schwer. Ich war genöthigt, den Aether flüssig zu machen, indem ich die ihn enthaltende Flasche in heifses Wasser tauchte, dann zog ich ihn heraus und brachte einen Glasstab in die Flasche und formte von dem, was sich daran gehängt hatte, eine gewisse Anzahl kleiner Kügelchen, welche ich schnell wog und in die Verbrennungsröhre brachte,

jedes mit einer Lage heifsen Kupferoxyds bedeckend; das übrige der Analyse bot wenig Schwierigkeiten dar.

Um die Borsäure zu bestimmen, behandelte ich eine gewogene Menge Aether in einem grofsen Platintiegel mit flüssigem Ammoniak; die Lösung des Aethers bewerkstelligte sich sehr schnell. Das borsaure Ammoniak, zur Trockne verdampft und zum Schmelzen erhitzt, gab mir die Borsäure. Diese Art der Analyse giebt nur ein unsicheres Verhältnifs der Borsäure, weil dieselbe bei ihrem Schmelzpunkt bemerkbar flüchtig ist und weil sie überdiefs durch die Zersetzungsproducte des borsauren Ammoniaks fortgerissen werden kann. Um annähernd den Verlust zu bestimmen, löste ich eine bekannte Menge wasserfreier Säure in Ammoniak, dampfte zur Trockne ab und schmolz das erhaltene Salz, um wieder wasserfreie Säure zu erhalten; der Verlust bei den angestellten Versuchen war nie geringer als 2 pC., nie gröfser als $3\frac{1}{2}$ pC.

Die Anwendung des Bleioxyds zur Bestimmung der Borsäure, gab mir weit weniger zufriedenstellende Resultate, als die Behandlung mit Ammoniak.

Hier folgen die Resultate der gemachten Analysen von Producten mehrerer verschiedener Versuche :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Borsäure	66,2	67,4	66,7	66,7	—	—	—
Wasserstoff	—	—	—	—	4,4	4,3	4,4
Kohlenstoff	—	—	—	—	20,0	19,6	19,8.

Das Mittel daraus ist :

Borsäure	66,7
Kohlenstoff	19,8
Wasserstoff	4,4
Sauerstoff (durch Verlust)	9,1.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff finden sich hier in demselben Verhältnifs, wie im Aether; die Menge des Sauerstoffs ist

erheblich gröfser, aber da er durch den Verlust bestimmt ist, so überträgt sich jeder eingelaufene Irrthum in der Bestimmung der Borsäure auf dieses Element.

Die Formel : BO_6, C_4 H_5 O nähert sich am meisten den Resultaten der angeführten Analysen. Sie giebt :

Borsäure	872,0	65,4
Kohlensäure	300,0	22,4
Wasserstoff	62,5	4,7
Sauerstoff	100,0	7,6
	1334,5	100,00.

Man bemerkt einen grofsen Unterschied zwischen den Resultaten der Analyse und der Rechnung, um so mehr, als die Borsäure, direct bestimmt, in gröfserem Verhältnifs in der Substanz enthalten ist, als die Analyse dieselbe anzeigt. Wenn man den Sauerstoff nach dem Kohlenstoff und der Zusammensetzung des Aethers berechnet und die Borsäure durch den Verlust bestimmt hätte, würde man folgende Zahlen erhalten :

Borsäure	69,2
Kohlenstoff	19,8
Wasserstoff	4,4
Sauerstoff	6,6
	100,0.

Wie dem auch sey, die Differenz zwischen den Resultaten der Rechnung und denen der Versuche ist zu bedeutend, um als Analysenfehler zu gelten. Der Borsäureäther enthält eine gewisse Menge Borsäure im Ueberschufs, welche in der ganzen glasigen Masse gleichförmig vertheilt ist; diese Annahme hat nichts Unwahrscheinliches, wenn man auf die Bereitungsart und die Eigenschaften des Borsäureäthers reflectirt. Dieser hat keine von den Eigenschaften gezeigt, welche über die Reinheit der Körper Sicherheit geben, wie eine bestimmte Krystallform oder

ein bestimmter Siedpunkt. Ich habe übrigens gefunden, dafs der gewöhnliche wasserfreie Aether eine bemerkbare Quantität wasserfreier Borsäure aufzulösen vermag.

Der zur Bereitung des borsauren Aethers angewandte Aether wird unbezweifelt mit diesem eine kleine Menge Borsäure gelöst haben, welche sich nach dem Abrauchen mit dem borsauren Aethyloxyd gemengt haben mag, damit eine homogene und durchsichtige Masse bildend. Ich vergleiche diesen Effekt mit demjenigen, welcher entstünde durch Hinzubringen von Borsäure in schmelzenden Borax; sie würde sich darin, ohne das Ansehen der glasigen Masse bemerkbar zu ändern, auflösen, sey es vor oder nach dem Erkalten.

Zersetzung des Borsäureäthers durch die Wärme.

Wird der Borsäureäther der Wirkung der Wärme ausgesetzt, so schmilzt er anfangs und zersetzt sich nachher unter Aufblähung und Zunahme der Consistenz. Es entwickelt sich gleichzeitig Alkohol, welcher eine grofse Menge Borsäureäther und ein farbloses, nach vorherigem Waschen mit Wasser grün brennendes Gas festhält. Wenn man das Wasser entfernt hat, so brennt das Gas mit leuchtender Flamme und zeigt im Uebrigen alle Eigenschaften des ölbildenden Gases. Es condensirt sich, wenn man es mit seinem gleichen Volum Chlor mengt, das Ganze zu einer öligen Materie, welche leichter ist als Wasser. Der Rückstand von der Zersetzung des Borsäureäthers ist wasserfreie Borsäure, sehr aufgebläht, aber nicht mit kohlenstoffhaltigen Materien gemengt. Man mufs ihn längere Zeit im Rothglühen erhalten, eher hört die Entwickelung von brennbaren Gasen nicht auf.

Die Zersetzung des Aethers erscheint um so schwieriger, je mehr davon in der geschmolzenen Masse zurückbleibt.

Die Umsetzung der Moleküle des Aethers in Alkohol und ölbildendes Gas, scheint mir sehr leicht zu erklären. Das erste

Product der Zersetzung des Borsäureäthers ist ohne Zweifel das erste Hydrat der Borsäure B O_6, HO und ölbildendes Gas $C_4 H_4$, welches Borsäureäther in Dampfgestalt mit wegnimmt. Das Borsäurehydrat verliert sein Wasser fast bei derselben Temperatur, bei welcher sich der Aether zersetzt; und da die Masse sehr aufgebläht ist, so dafs sich die Wärme nur schwierig mittheilen kann, so können beide Zersetzungen gleichzeitig vorgehen. Es wird also zu gleicher Zeit ölbildendes Gas, Borsäureäther und Wasserdampf entweichen, und die drei letzteren werden Alkohol und Borsäure erzeugen.

Die Erscheinungen bei dieser Zersetzung stehen ganz in Einklang mit obiger Erklärung. Wenn die Zersetzung beginnt, so geht viel Gas, aber wenig Flüssigkeit über, später bemerkt man eine Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Alkohols besitzt und viel Borsäureäther enthält.

Am Ende setzt sich Borsäurehydrat im Destillat und im Hals der Retorte ab; in der letzten Periode, in welcher das Borsäurehydrat vollkommen zersetzt wird, tritt Wasser auf in den erhaltenen Producten.

Bereitung des ölbildenden Gases.

Diese Art der Zersetzung läfst mit Leichtigkeit ölbildendes Gas darstellen. Man mischt in einer Retorte 4 Theile fein gepulverte geschmolzene Borsäure mit einem Theil absoluten Alkohols; wenn man diese Mischung entsprechend erwärmt, so entwickelt sich eine beträchtliche Quantität ölbildenden Gases, welches zu seiner Reinigung nur eine Waschung mit Wasser bedarf, um den Borsäureäther, welcher mit fortgeht, zurückzuhalten; dieser würde es mit grüner Flamme brennen machen; was in der Retorte zurückbleibt, kann zu einer neuen Operation dienen. Wenn man das ölbildende Gas auf diese Weise darstellt, so mufs man Acht geben, dafs sich das Leitungsrohr nicht verstopft, was leicht durch sehr cohärentes Borsäurehydrat ver-

ursacht wird. Es bilden sich jedesmal an der Oberfläche der Röhre Fasern, welche endlich zu ihren Axen zusammenhaften. Man mufs defshalb das Gas durch weite Röhren entweichen lassen. Man begreift leicht, warum hierbei der Absatz von Borsäurehydrat beträchtlicher ist, als bei der Zersetzung des Aethers; es rührt daher, dafs die Quantität des einfachen Säurehydrats, welche sich durch die Hitze im Bauch der Retorte erzeugt, in diesem Fall wenigstens doppelt so grofs ist, als in jenem.

Ich habe endlich noch einiger Versuche zur Darstellung der ätherborsauren Salze zu erwähnen. Ich vermischte zwei Theile absoluten Alkohols mit einem Theil fein gepulverter wasserfreier Borsäure und liefs das Ganze während 24 Stunden in Berührung. Die Flüssigkeit, vollkommen klar abgegossen, wurde unvollständig mit einer weingeistigen Kalilösung gesättigt. Es bildete sich sofort ein schwammiger Absatz, welcher, in Wasser gelöst, durch Concentration schöne Krystalle von zweifach borsaurem Kali gab, ohne Beimischung irgend eines andern Salzes. Durch Abdunsten der alkoholischen Flüssigkeit wurde eine nur kleine Quantität von borsaurem Kali erhalten.

Einwirkung der Borsäure auf Holzgeist.

Die Einwirkung der Borsäure auf den Holzgeist ist fast dieselbe, welche sie auf den Alkohol ausübt. Die Mischung gleicher Gewichte beider Körper erzeugt eine bedeutende Temperaturerhöhung. Wird die Retorte auf 100° — 110° erhitzt, so destillirt nur sehr wenig über; läfst man die Retorte erkalten, behandelt den Inhalt mit wasserfreiem Aether und verfährt weiter, wie bei der Bereitung des Borsäureäthers aus Alkohol, so erhält man als Product borsaures Methyloxyd, dessen Eigenschaften fast gleich sind mit denen des borsauren Aethyloxyds. Es ist weich und läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Fäden ziehen; mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich unter

grofser Wärmeentwickelung in Borsäure und Holzgeist. Es brennt wie der Aether aus Alkohol mit schön grüner Flamme.

Ich habe die in diesem Product enthaltene Borsäure bestimmt, indem ich sie mit Ammoniak behandelte. Zwei Versuche gaben 69,5 und 70,6 pC. geschmolzene Borsäure; diese Säure war schwarz und enthielt eine kleine Menge mechanisch eingemengter Kohle; das der Formel : BO_6, C_2 H_3 O entsprechende Verhältnifs der Säure wäre demnach 75,2 pC. Das erhaltene Product war zweifelsohne nicht ganz rein, es enthielt aufser dem borsauren Methyloxyd, Verbindungen von Borsäure mit den brenzlichen Producten, wovon der Holzgeist so schwierig zu befreien ist.

Der Holzgeist zeigt besser als der Alkohol die Farbe der Borsäureflamme. Wenn der Alkohol nicht grofse Mengen von Borsäure enthält, so zeigt sich die grüne Farbe nur an den Rändern der Flamme, und es ist oft schwer sie zu erkennen. Beim Holzgeist reicht eine kleine Quantität von Borsäure hin, die ganze Flamme grün zu färben, was beweist, dafs die Holzflamme an und für sich weniger gefärbt ist als die des Alkohols.

Bei der Destillation des Holzgeistes über einen grofsen Ueberschufs von Borsäure, erhält man ein farbloses, in Wasser lösliches Gas, dessen übrige Eigenschaften vollkommen die des Methyläthers C_2 H_3 O sind. Die Art der Zusammensetzung des borsauren Methyloxyds ist ganz und gar verschieden von derjenigen der correspondirenden Alkoholverbindung.

Ich habe versucht, eine Barytverbindung mit dem borsauren Methyläther darzustellen, indem ich eine Lösung von Borsäure in Holzgeist mit einer solchen von Baryt vermischte. Der Niederschlag, welcher sich augenblicklich erzeugte, bestand einzig und allein in borsaurem Baryt, die Flüssigkeit enthielt kein Salz mehr gelöst.

Borsaures Amyloxyd.

Wirkung der Borsäure auf Fuselöl. Das Kartoffelfuselöl verhält sich zu der Borsäure fast eben so wie Alkohol und Holzgeist; die Erhöhung der Temperatur bei dem Zusammenbringen ist weniger beträchtlich; aber wenn man die Retorte erhitzt, so bemerkt man eine bedeutende Ausdehnung der Borsäure. Wenn man auf zwei Theile nur einen Theil Borsäure angewandt hat, so destillirt bei 130° — 180° fast nichts über. Behandelt man den Retorteninhalt mit wasserfreiem Aether, raucht die ätherische Flüssigkeit ab und erhitzt den Rückstand auf 250 — 270°, so erhält man borsaures Amyloxyd. Dieses Präparat ist in seinem Aussehen dem borsauren Aethyloxyd fast analog. Bei einer Temperatur von 20° bläht es sich auf und giebt Fäden wie geschmolzenes Glas. Es ist durchsichtiger, etwas ambrafarben, sein Geruch erinnert an Fuselöl.

Man kann das borsaure Amyloxyd bis 300° erhitzen, ohne dafs es sich verändert. Bei dieser Temperatur giebt es an der Luft reichliche weifse Dämpfe, bei stärkerem Erhitzen bläht es sich auf und es bleibt geschmolzene Borsäure zurück. Es brennt mit grüner Flamme, dasselbe gilt für das Fuselöl, welches man über wasserfreier Borsäure destillirt hat.

Die Analyse dieses Aethers wurde eben so gemacht, wie die der vorigen Präparate :

	I.	II.	III.	Mittel
Borsäure	45,0	—	—	45,0
Wasserstoff	—	7,3	7,3	7,3
Kohlenstoff	—	39,2	39,0	39,1
Sauerstoff	—	—	—	8,6
				100,0.

Wenn man den Verlust rechnete, welchen man immer beim Bestimmen der Borsäure erleidet, so würde man finden, dafs

die angegebenen Resultate sich denjenigen sehr nähern, welche der Formel :

$$BO_{6,7}\ C_{10}\ H_{11}\ O$$

entsprechen, welche giebt :

		in 100 Theilen :
Borsäure	872,0	46,9
Kohlenstoff	570,0	40,3
Wasserstoff	137,5	7,3
Sauerstoff	—	5,5.

Durch Destillation von Amylalkohol mit einem Ueberschufs von Borsäure, erhält man bei 300° eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch an das Kartoffelfuselöl erinnert.

Sie fängt schon unter 100° an zu kochen, aber ihr Siedepunkt steigt rasch und was bei 200° in der Retorte zurückbleibt, ist weiter nichts als borsaures Amyloxyd, was bei der ersten Destillation mit überging. Ich habe diese Erscheinung nicht näher untersucht, welche vielleicht möglich machte, den von Balard untersuchten Amyläther darzustellen.

Man sieht aus dem Obigen, dafs der Borsäureäther, auf verschiedene Alkohole wirkend, mit allen zusammengesetzte Aether erzeugt, deren Formel ziemlich genau mit der des Borax BO_6, NaO übereinstimmt. Diese borsauren Aether besitzen Eigenschaften, welche denen zu vergleichen sind, welche die Verbindungen der Borsäure mit fixen Basen zeigt. Die Eigenschaft, welche die glasigen Materien besitzen, bei hohem Thermometerstand, eine weiche Beschaffenheit zu behalten, findet man bei den borsauren Aethern in bemerkbarem Grade wieder. Diese Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur, was der Borax bei anfangender Rothglühhitze ist; ihre Eigenschaften stellen, was noch mehr ist, eine Beziehung fest zwischen den Salzen mit mineralischer Basis und denjenigen Verbindungen mit organischer Basis, welche man Aether genannt hat. Man kann annehmen, dafs man, wenn man die Eigenschaften der Aether bei sehr niedriger Temperatur, oder die Eigenschaften der Mine-

ralsalze derselben Säure bei sehr hoher Temperatur leicht beobachten könnte, auf zahlreiche und sehr interessante Berührungspunkte zwischen beiden Körperklassen stofsen würde.

Die Wirkung der wasserfreien Borsäure, welche sie auf organische Verbindungen ausübt, verdient noch aus einem andern Gesichtspunkte bezeichnet zu werden. Die Borsäure ist ein mächtiges Entwässerungsmittel, welches, wie ich glaube, noch bei vielen anderen Umständen benutzt werden kann. Ihre Bereitung ist weit leichter und ihre Anwendung viel bequemer, als die der wasserfreien Phosphorsäure; es ist freilich wahr, dafs ihre Wirkung ohne Zweifel weniger energisch seyn wird, besonders bei hohen Temperaturen. Durch ihre Anwendung würde man wahrscheinlich Verbindungen erhalten, welche mit den bis jetzt bekannten Entwässerungsmitteln noch nicht dargestellt sind.

Verbindungen der Kieselsäure mit den Aetherarten.

Die Analogie mehrerer Verbindungen des Bors und entsprechender des Kiesels, liefsen mich vermuthen, dafs sich die Kieselsäure ebenfalls mit den Aethern verbinden könnte; aber da diese Säure keine Verwandtschaft zum Wasser hat, so konnte ich zur Darstellung dieser Verbindungen nicht ein ähnliches Verfahren anwenden, wie das, durch welches man die verschiedenen Borsäureäther erhält. Die Zersetzung der wasserfreien alkalischen Silikate durch eine Lösung von Chlorwasserstoff in absolutem Alkohol, gaben mir keine befriedigenden Resultate, aber als ich die Wirkung des Siliciumchlorürs auf Alkohol und die Verbindungen dieser Gattung überhaupt untersuchte, so kam ich zu sehr schönen Resultaten.

Die Bereitung des Siliciumchlorürs ist bekanntlich eine schwierig auszuführende Operation, besonders wenn man grofse Mengen davon erhalten will. Ich wandte das Verfahren von Oersted an, aber mit etwas modificirtem Apparat. Ich will die wesent-

lichsten Vorsichtsmafsregeln angeben, welche man beobachten mufs, um Siliciumchlorür sicher und in hinreichend grofser Menge zu erhalten, dafs man die Kieselsäureäther bereiten und bequem studiren kann. Bekanntlich besteht das Verfahren von Oersted darin, dafs man Chlor über eine Mischung von Kieselerde und Kohle leitet und die sich entwickelnden Producte abkühlt, um das entweichende Siliciumchlorür zu verdichten. Zu Erzielung der Reaction ist es nöthig, dafs die Kieselerde auf chemischem Wege bereitet und in Alkalien löslich ist. Der Quarz, auch noch so fein pulverisirt, giebt keine erkleckliche Quantität von Siliciumchlorür.

Nachdem ich die Kieselerde mit ihrem gleichen Gewichte Kienrufs gemengt, wurde so viel Oel zugesetzt, bis es einen dicken Teig gab, welchen man lang durcheinander arbeitete und in lange Würste formte. Diese wurden in Stücke zerschnitten von der Gröfse einer kleinen Nufs, nachher, mit Kohlenstaub umgeben, in einem irdenen Tiegel calcinirt. Man unterbricht die Calcination, wenn keine weifse Flamme mehr um den Deckel des Tiegels spielt. Sobald die Kugeln erkaltet sind, bringt man sie in eine steinzeugene Retorte von ungefähr 1 Liter Capacität und an der Seite mit einem ungefähr 0,30 M. hohen Tubulus versehen. Eine Porcellanröhre von sehr engem Durchmesser und 0,60 M. Länge, wurde mittelst eines durchbohrten Korks in den Tubulus befestigt und reichte bis auf den Boden der Retorte. Durch diese Röhre, deren äufseres Ende ungefähr 50 Centimeter über der Wölbung der Retorte erhoben war, liefs man durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas einstreichen. Die Retorte wurde in einen Reverberirofen eingesetzt, jedoch ohne Dom. Am Hals der Retorte war ein Vorstofs angebracht, der mit einer Uförmig gebogenen Röhre in Verbindung stand, welche in eine Kältemischung tauchte. Am unteren Ende dieser Röhre war eine andere gerade Röhre angelöthet,

welche durch den Boden des Gefäfses ging, welches die Kältemischung enthielt und das verdichtete Siliciumchlorür in eine kleine, sehr trockne Flasche führte.

Bevor man den Verdichtungsapparat anbringt, würde es rathsam seyn, die Retorte ziemlich stark zu erhitzen, indem man Chlor hindurchstreichen läfst, um nicht gehindert zu seyn durch den Wasserdampf, welchen die Kugeln an der Luft mit grofser Begierde verdichten. Wenn der Hals der Retorte nicht mehr bemerklich feucht ist, so fügt man den Vorstofs sammt Verdichtungsapparat an. Das Siliciumchlorür entwickelt sich sofort und geht tropfenweise in die kleine Vorlegeflasche, welche unten abgekühlt wird. Wenn man nicht die eben erwähnte Vorsicht gebraucht, so würde sich im Vorstofs das Wasser verdichten und das Siliciumchlorür würde ein Kieselpulver erzeugen, welches die Röhren verstopfte und ein wiederholtes Auseinandernehmen des Apparats zur Folge haben würde. Am Anfang der Operation ist das Siliciumchlorür flüssig und farblos, nach einigen Stunden wird es gelblich von aufgelöstem Chlor, die Bildung desselben hört dann mehr und mehr auf. Nach drei- bis vierstündiger Feuerung kann man die Operation unterbrechen, man erhält 60 — 80 Grm. Siliciumchlorür.

Die aus dem Condensator austretenden Gase enthalten noch eine bemerkbare Quantität von Siliciumchlorür, welches man an dem sauren und irritirenden Geruch erkennt. Mittelst eines zweiten Condensirungsapparats, ganz so eingerichtet, wie der erste, ist es möglich, noch eine Quantität des Products zu sammeln.

Um das Präparat von dem Chlorüberschufs zu befreien, läfst man es einige Tage über Quecksilber digeriren, bis es farblos geworden, und destillirt es; darnach ist es vollkommen klar und farblos.

Kieselsäureäther. — Es ist mir gelungen, drei bestimmte Verbindungen von Kieselsäure mit Aethyloxyd darzustellen, welche

auf dieselbe Menge Basis eine nach den Zahlen 1, 2, 4 wachsende Quantität von Säure enthalten. Die Wirkung des Alkohols auf das Siliciumchlorür war der Ausgangspunkt für die Bereitung dieser verschiedenen Verbindungen, welche ich jetzt nach der Reihe beschreiben werde, mit denjenigen anfangend, welche das kleinste Verhältnifs von Kieselsäure enthalten.

Einfach kieselsaures Aethyloxyd. — Wenn man nach und nach absoluten Alkohol auf Siliciumchlorür schüttet, so entsteht eine sehr lebhafte Einwirkung, es entwickelt sich eine bedeutende Menge salzsaures Gas und findet eine beträchtliche Temperaturerniedrigung Statt, während die Flüssigkeit klar und farblos bleibt. Wenn das Gewicht des zugefügten Alkohols dem in der Retorte enthaltenen Siliciumchlorür beinahe gleich ist, so hört die Gasentwickelung auf und die Temperatur steigt bemerklich. Man fügt nun das Zehnfache von dem schon vorhandenen Alkohol noch hinzu und destillirt mit einem Thermometer in der Retorte. Es entwickelt sich zuerst viel Salzsäuregas, nachher, gegen 90°, eine kleine Quantität eines sehr sauren Products. Von diesem Augenblick steigt die Temperatur rasch; wenn sie 160° erreicht, wechselt man die Vorlage. Zwischen 160 und 180° geht eine bedeutende Menge eines Products über, welches man vorzugsweise sammelt. Es macht fast die ganze Flüssigkeit der Retorte aus, wenn der angewandte Alkohol ganz wasserfrei war. Die bei dieser Temperatur übergegangene Flüssigkeit ist gewöhnlich etwas sauer, man destillirt von neuem, mit einigen Tropfen absolutem Alkohol versetzt, indem man die Producte fractionirt. Bei 165 — 170° geht fast die ganze in der Retorte enthaltene Flüssigkeit über. Eine dritte Destillation reicht gewöhnlich hin, ein Product zu erhalten, dessen Siedepunkt zwischen 165 und 166° liegt.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist vollkommen klar und farblos, von ziemlich angenehmen Geruch und scharfem Geschmack; ihr specifisches Gewicht wurde gleich 0,933 bei 20° gefunden.

Sie ist im Wasser unlöslich und schwimmt auf seiner Oberfläche wie Oel. Nach einer bestimmten Zeit zersetzt es sich unter Abscheidung von gelatinöser Kieselerde und Alkoholbildung. Sie reagirt nicht sauer und wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt, wenn der Aether vorschriftsmäfsig bereitet ist; feuchte Luft zersetzt sie ebenfalls. In Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen löslich, das Wasser zersetzt diese Lösungen; sie brennt mit leuchtender Flamme, wobei sich ein Staub sehr fein zertheilter Kieselerde absetzt. Die so erhaltene Kieselerde ist die in Alkalien unlösliche Modification.

Auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht sogleich eine Abscheidung von Kieselerde und eine saure Flüssigkeit, welche, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, ein lösliches Salz erzeugt, das mir schwefelweinsaurer Baryt zu seyn schien.

In einer Platinschale mit Fluorwasserstoffgas behandelt, zersetzt sich der Kieselsäureäther heftig, unter Ausstofsung weifser Fluorsiliciumdämpfe.

Die Wirkung von trocknem Chlorgas auf den Kieselsäureäther ist sehr energisch. Es erzeugen sich Chlorverbindungen, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist, auf welche ich defshalb nochmals zurückkommen werde.

Eine alkoholische Lösung von Kali löst ihn auf und die Säuren scheiden daraus sofort gelatinöse Kieselerde ab. Eine Lösung von Ammoniak in Alkohol von 36°, löst ihn ebenfalls, aber die Flüssigkeit gesteht nach einiger Zeit durch die Abscheidung der Kieselerde.

Analyse. — Der Kohlenstoff und Wasserstoff werden leicht auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Kieselerde erhielt ich durch Behandlung des Aethers mit wässerigem Alkohol und Ammoniak, Abdampfen zur Trockne und Glühen des Rückstandes.

Resultate der Analyse:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Wasserstoff	9,7	9,7	9,6	—	—	9,66
Kohlenstoff	45,7	45,8	45,8	—	—	45,77
Sauerstoff	—	—	—	—	—	15,52
Kieselerde	—	—	—	29,1	29,0	29,05
						100,00.

Wenn man SiO als die Formel der Kieselsäure und als Aequivalent des Siliciums die neuerdings von Pelouze festgesetzte Zahl 88,9 annimmt, so wird man finden, dafs die obigen Analysen vollständig der Formel :

$$SiO, C_4 H_5 O$$

entsprechen, welche giebt :

Kieselsäure	29,0
Kohlenstoff	46,0
Wasserstoff	9,6
Sauerstoff	15,4
	100,0.

Ich habe zweimal das specifische Gewicht vom Dampf des einfach kieselsauren Aethyloxyds genommen und als Mittel der zwei Versuche erhalten : 7,32.

Das berechnete specifische Gewicht würde gleich 7,21 seyn, wenn man in Betracht zieht, dafs 1 Aeq. Kieselsäureäther SiO C_4 H_5 O nur 1 Vol. Dampf entspricht. Die Resultate durch die Versuche sind denen der Rechnung sehr nahe. Diese Art der Verdichtung hatte sich bei den zusammengesetzten Aethern noch nicht gezeigt, wovon bekanntlich 1 Atom 2 oder 4 Volumen entspricht.

Der Procefs bei der Bildung des einfach kieselsauren Aethyloxyds ist sehr einfach und läfst sich durch folgende Formel ausdrücken :

$$Si\ Cl + C_4 H_6 O_2 = SiO, C_4 H_5 O + H\ Cl.$$

1 Aeq. Siliciumchlorür (532) wirkt auf 1 Aeq. Alkohol (575) ein. Man sieht, dafs das Siliciumchlorür ein ihm gleiches Volum Kieselsäureäther erzeugt hat.

Ich mufs hier auf einige Besonderheiten der Reaction des absoluten Alkohols auf Siliciumchlorür zurückkommen. Die Entwickelung von Salzsäure ist, wie schon bemerkt, von einer beträchtlichen Temperaturerniedrigung begleitet. Es ist diefs eine wirkliche, sehr lebhafte chemische Reaction, welche Kälte erzeugt, wie ich glaube, die erste Thatsache der Art, die durch das Experiment bewiesen ist. Man hat bisher angenommen, dafs jede chemische Action Wärme erzeuge*). Diefs liegt ohne Zweifel daran, dafs die Reactionen, welche den entgegengesetzten Effect geben, um einzutreten meistentheils eine äufsere Wärmequelle bedürfen, welche die durch die Vereinigung erzeugte Wärmeabsorption maskirt.

Ich sagte oben, dafs man, um das einfach kieselsaure Aethyloxyd zu bereiten, den Alkohol auf das Siliciumchlorür giefse; man kann auch umgekehrt das Siliciumchlorür zu dem Alkohol bringen. In diesem Fall steigt die Temperatur bedeutend, und es ist nöthig, das Siliciumchlorür tropfenweise zuzufügen, gegen-

*) Ich habe vor mehreren Jahren gezeigt, dafs man, sich auf die Untersuchungen von Dulong über die Verbrennungswärme stützend, durch ihre Anwendung auf die Einrichtung der Oefen, zu dem sonderbaren Resultat kommt, dafs die Kohlensäure, indem sie sich in Berührung mit der Kohle in Kohlenoxyd umwandelt, eine bedeutende Menge von Wärme aufnehme, welche latent werde. Es ist wahrscheinlich, dafs eine gleiche Absorption von Wärme bei einer Menge von Processen Statt findet, welche nur durch Wärmezufuhr vor sich gehen; ich citire unter anderen die Bereitung des Schwefelkohlenstoffs. Die grofse Quantität von Schwefel, welche bei der Vereinigung weggeht, wenn man ihn in zu grofsem Verhältnifs über die Kohle streichen läfst, scheint zu beweisen, dafs eine langsame Einwirkung nöthig ist, damit die Ausstrahlung der Röhrenwände die Kohle auf der zur Erzeugung des Products nöthigen Temperatur constant erhalten können. Wenn man die Wärme bei der Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs mit derjenigen bei den beiden Elementen für sich entwickelten vergleicht, so wird man leicht die Wärmemenge bestimmen können, welche bei ihrer Vereinigung latent geworden ist.

falls ein Spritzen entsteht. In dem Maafse, als sich die Menge des Siliciumchlorürs vermehrt, nimmt die Temperatur ab und die Entwickelung des Chlorwasserstoffgases nimmt mehr und mehr zu. Unterwirft man die Mischung der Destillation, wenn man die bei oben erwähntem Versuch angegebenen Verhältnisse von Chlorür und Alkohol angewandt hat, so erhält man noch das einfach kieselsaure Aethyloxyd. Diese Bereitungsweise ist eben so bequem, als die früher erwähnte. Die Kälteentwickelung bei der ersten Reaction rührt daher, dafs die Salzsäure aus der Zersetzung des Wassers vom Alkohol durch das Siliciumchlorür bei einem Ueberschufs des letztern sich als Gas entwickeln mufs, wobei eine starke Wärmeaufnahme nöthig ist. Wenn man gegentheils das Chlorür zu dem Alkohol bringt, so ist dieser im ersten Augenblick im Ueberschufs vorhanden; die Salzsäure bleibt gelöst und die Temperatur steigt. In dem Maafse, als sich das Verhältnifs des Chlorürs vermehrt, fällt die Temperatur, indem sich die Säure in gröfserer Menge als Gas entwickelt.

Zweifach kieselsaures Aethyloxyd. — Ich bemerkte bei der Bereitung des einfach kieselsauren Aethyloxyds, dafs man einerseits ein Product erhalte, welches zwischen 160 und 180° überdestillire; was bei dieser Temperatur in der Retorte zurückbleibt, ist ein um so kleinerer Theil des Volumens der ganzen Flüssigkeit, als der Alkohol dem wasserfreien Zustand am nächsten war. Wenn man die Destillation von 180° an fortsetzt, so bemerkt man, dafs sich die Temperatur bis 360° steigert. Die Destillationsproducte sind immer flüssig, durchsichtig und farblos. Bei der Analyse findet man dieselben Mengen von Kohlen- und Wasserstoff, wie im Aether, aber das Verhältnifs der Kieselsäure und das specifische Gewicht vermehren sich mit dem Steigen der Temperatur. Ich schlofs daraus, dafs sich die Kieselsäure wenigstens in zwei Verhältnissen mit dem Aether verbände. Die Bildung des Aethers, welcher auf 1 Aeq. Kieselsäure 1 Aeq. Aether enthält, schien mir auf der Zersetzung des dem Alkohol beige-

mischten Wassers durch Siliciumchlorür und der Lösung der gebildeten Kieselsäure in dem einfach kieselsauren Aethyloxyd zu beruhen. In der That, die Mischung des Chlorsiliciums mit etwas wasserhaltigem Alkohol trübt sich bei der Destillation, selbst nach Austreibung aller Chlorwasserstoffsäure nicht, ein Beweis, dafs alle Kieselsäure in der Verbindung geblieben ist, auf der andern Seite giebt wasserhaltiger Alkohol kein einfach kieselsaures Aethyloxyd.

Wenn man auf Siliciumchlorür einen Alkohol einwirken läfst, welcher auf 1 Aeq. Alkohol 1 Aeq. Wasser enthält (16 pC.), in dem Verhältnifs von 1 Aeq. Chlorür auf ½ Aeq. Alkoholbihydrat, so findet die Entwickelung der Salzsäure wie gewöhnlich Statt, aber der Retorteninhalt erhitzt sich von 160 bis 350°, ohne dafs eine bemerkbare Quantität des Products übergeht. In diesem Augenblick nimmt man den Thermometer heraus, wechselt den Recipienten, und indem man weiter erhitzt, sieht man bald eine reichliche Menge eines farblosen Products übergehen. Ist zur Trockne destillirt worden, so bleibt gewöhnlich etwas Kieselerde in der Retorte zurück, welche sehr porös, aber farblos ist. Die über 350° destillirte Flüssigkeit wurde rectificirt, während ein Thermometer in der Retorte angebracht war; eine kleine Quantität von Product wurde gesammelt, was bis 350° übergegangen war; man setzt die Destillation fort, wobei fast die ganze Menge der in der Retorte enthaltenen Flüssigkeit in einigen Augenblicken in den Recipienten übergeht. Es schien mir nicht zweifelhaft, dafs ein Product, welches mit solcher Schnelligkeit destillirte, ein bestimmtes sey, welches einen fixen Kochpunkt bei ungefähr 360° habe.

Diese neue Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, weit weniger beweglich als das einfache Silicat; es hat einen schwachen Geruch und Geschmack, sein specifisches Gewicht bei 24° wurde gleich 1,079 gefunden. Es ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich in Berührung mit demselben nur sehr langsam,

Aether und Alkohol lösen es in allen Verhältnissen. Es ist brennbar, aber weit weniger als das einfache Silicat; man mufs es ziemlich stark erhitzen, bis es sich entzündet.

Die Analyse hat folgende Resultate ergeben :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kieselsäure	44,0	43,9	—	—	43,95
Kohlenstoff	—	—	36,4	36,2	36,30
Wasserstoff	—	—	7,8	7,7	7,75
Sauerstoff	—	—	—	—	12,00
					100,00.

Diese Resultate nähern sich sehr der Formel :

$$2\,(SiO)\,C_4\,H_5\,O,$$

welche giebt :

Kieselsäure	44,8
Kohlenstoff	35,8
Wasserstoff	7,5
Sauerstoff	11,9
	100,0.

Seine Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung :

$$2\,Si\,Cl + C_4\,H_6\,O_2 + HO = 2\,(SiO),\,C_4\,H_5\,O + 2\,H\,Cl.$$

Man kann übrigens aufserdem das zweifach kieselsaure Aethyloxyd aus der einfachen Verbindung darstellen, es reicht dazu hin, dafs man eine berechnete Menge Alkohols von bekannter Stärke, aber hinlänglich concentrirt, um leicht Aether aufzulösen zuführe und nachher destillire. Die Flüssigkeit bleibt ganz klar, der Alkohol verflüchtigt sich zwischen 90 und 100°, und der Kochpunkt erhebt sich rasch auf 350°. Das dem Alkohol beigemengte Wasser wirkt, indem es dem Kieselsäureäther die Hälfte seiner Base entzieht und damit Alkohol bildet :

$$2\,(SiO,\,C_4\,H_5\,O) + HO = 2\,SiO,\,C_4\,H_5\,O + C_4\,H_6\,O_2.$$

Ich habe das doppelte Silicat sehr oft wieder dargestellt, aber ich habe niemals in den Producten der Destillation über

350° weniger als 43 und mehr als 44,1 pC. Kieselerde gefunden. Die Producte, welche zwischen 150 und 350° überdestilliren, sind eine Mischung von beiden Aetherarten, denn wenn ich sie rectificirte, erhielt ich niemals einen bestimmten Kochpunkt oder eine feste Zusammensetzung. Diese Producte können zur Bereitung des doppelten Silicats dienen, wenn man ihnen wasserhaltigen Alkohol in entsprechendem Verhältnifs zusetzt.

Vierfach kieselsaures Aethyloxyd. — Wenn man zum zweifach kieselsauren Aether ein wenig wasserhaltigen Alkohol fügt, oder auch zu einem der intermediären Producte, welche sich zwischen 200 und 350° erzeugen, so bemerkt man bei der Destillation alle die Veränderungen, welche ich so eben angeführt, d. i. zuerst eine Entwickelung von Alkohol, nachher die Destillation einer gewissen Menge von Doppeltsilicat über 360°. Wenn der gröfsere Theil des Retorteninhalts in den Recipienten übergegangen ist, so mufs man mit Sorgfalt dem Gang der Destillation folgen und sie in dem Augenblick unterbrechen, wo die Flüssigkeit anfängt klebrig zu werden, welches man leicht an der Schwierigkeit, mit welcher sich die Gasblasen entwickeln, erkennt. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit eine feste durchsichtige Masse, etwas ambrafarben und von glasartigem Bruch. Diefs ist ebenfalls eine Verbindung von Kieselsäure mit Aether, welche mehr von ersterer enthält, als die obigen Verbindungen.

Das einfach kieselsaure Aethyloxyd verändert sich an der Luft nicht, es erweicht sich kaum bei 100°. Wenn man es stark erhitzt, so schmilzt es, nachher zersetzt es sich unter Aufblähen in destillirendes, doppelt kieselsaures Aethyloxyd und zurückbleibende Kieselsäure; die Zersetzung dieses Products ist es, welche die Kieselsäure hervorbringt, die man in der Retorte als Rückstand findet bei Bereitung des doppelt kieselsauren Aethyloxyds. Diese Zersetzung scheint bei einer Temperatur vor sich zu gehen, welche nicht höher ist als die, wobei das Doppeltsi-

licat übergeht; dieser Umstand erklärt die Sorgfalt, welche man anwenden mufs, um den glasartigen Körper zu erhalten.

Er löst sich in Aether, wasserfreiem Alkohol und den andern Kieselsäureäthern.

Resultate der Analyse :

	I.	II	III.	Mittel
Kieselerde	62,3	61,2	—	61,7
Kohlenstoff	—	—	24,0	24,0
Wasserstoff	—	—	5,2	5,2
Sauerstoff	—	—	—	9,1
				100,0.

Die Formel :

$$4\,(SiO)\,C_4\,H_5\,O$$

würde geben :

Kieselerde	61,9
Kohlenstoff	24,7
Wasserstoff	5,1
Sauerstoff	8,3
	100,0.

Die Bereitungsart liefs keine vollkommene Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung erwarten. Dafs ich diese glasartige Materie ziemlich oft und immer von beinahe constanter Zusammensetzung darstellen konnte, brachte mich auf den Gedanken, dafs dieselbe ein bestimmtes Product sey. Eine kleine Differenz in ihrer Zusammensetzung reicht übrigens hin, ihre physischen Eigenschaften sehr bemerklich zu modificiren. So erhielt ich bei einer Operation ein glasartiges Product, welches bei gewöhnlicher Temperatur so weich war, dafs man es mit Leichtigkeit in Fäden von äufserster Feinheit ausziehen konnte. Mit alkoholischem Ammoniak behandelt, gab es 60,3 pC. Kieselerde, eine Zahl, wenig verschieden von der, welche dem vierfach

kieselsauren Aethyloxyd entspricht. Ich wurde darauf geführt, das vierfach kieselsaure Aethyloxyd, die säurereichste Verbindung, als bestimmte zu betrachten; aber in demselben Augenblicke glaube ich, dafs zwischen dem doppelt und vierfach kieselsauren Aethyloxyd noch andere glasartige Producte bestehen. So sieht man aus dem Gesagten, dafs eine kleine Menge Basis mehr in dem Product dasselbe viel weicher macht, ohne ihm jedoch die glasartige Eigenschaft zu nehmen. Ich kann nicht umhin, diese Erscheinungen denjenigen zu vergleichen, welche die alkalischen Silicate durch die Einwirkung der Wärme zeigen. Eine kleine Vermehrung des Alkalis in einer schon glasartigen Verbindung, macht dieselbe leichter schmelzbar, gerade so wie diefs bei den Silicaten mit ätherischer Basis der Fall ist. Nur bei dem borsauren Aethyloxyd ist das Glas bei gewöhnlicher Temperatur zu erweichen, während die Silicate mit alkalischer oder metallischer Basis nur bei höherer Temperatur weich werden.

Ich mufs hinzufügen, dafs es rathsam ist, um leicht das glasartige Silicat darzustellen, in den an Kieselsäure weniger reichen, flüssigen Aether eine kleinere Menge von wässerigen Alkohol zu giefsen, als zur vollständigen Ueberführung in vierfach kieselsaures Aethyloxyd nöthig ist. Die gröfsere Menge des doppelt kieselsauren Aethyloxyds destillirt ohne Veränderung über. Ich bereitete nie mehr als 3 — 4 Grm. festen Aether auf einmal; wenn man mit gröfseren Quantitäten arbeitet, so ist es schwer, die teigartige Masse in einer hinreichend gleichförmigen Temperatur zu erhalten, um ein constantes Product zu erzielen.

Man kann aus dem Obigen schliefsen, dafs das Aethyloxyd mit der Kieselsäure wenigstens drei bestimmte Verbindungen bilden kann. Die erste, welche in der Säure so viel Sauerstoff enthält wie in der Basis, ist die am leichtesten rein zu erhaltende

Verbindung. Das zweifachsaure Aethyloxyd scheint die Gränze der destillirbaren Verbindungen zu bilden, endlich das vierfachsaure die Gränze der möglichen Verbindungen.

Kieselsaures Amyloxyd.

Wenn man Fuselöl auf das Siliciumchlorür einwirken läfst, so erhält man ganz gleiche Resultate, wie bei Einwirkung des Alkohols. Man bemerkt sofort eine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und eine Erniedrigung der Temperatur. Giefst man mehr Fuselöl hinzu, so steigt die Temperatur in dem Maafse, als die Gasentwickelung schwächer wird. Unterwirft man die Masse der Destillation in einer mit einem Thermometer versehenen Retorte, so geht noch viel Chlorwasserstoff über. Der Ueberschufs von Fuselöl destillirt seinerseits. Ist die Temperatur auf 300° gestiegen, so wechselt man den Recipienten; zwischen 320 und 340° geht eine reichliche Menge eines klaren und farblosen Products über; was in der Retorte zurückbleibt, ist nur ein kleiner Theil des ursprünglichen Volums.

Das zwischen 320 und 340° überdestillirte Product wurde zweimal rectificirt; das Product, welches gegen die Mitte der Destillation überging, wurde zum Theil gesammelt; es stellte eine Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt constant zwischen 322 und 325° lag, und diefs ist das kieselsaure Amyloxyd.

Es ist farblos, sein schwacher Geruch erinnert an das Fuselöl. Sein specifisches Gewicht wurde zu 0,868 bei 20° gefunden; es ist in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Fuselöl löslich. Wasser löst es nicht und zersetzt es weit langsamer, als das kieselsaure Aethyloxyd. Angezündet, brennt es mit einer langen weifsen Flamme, indem es Kieselsäure als unfühlbares Pulver absetzt.

Die alkoholische Lösung des Ammoniaks zersetzte das kieselsaure Amyloxyd nicht; um die Kieselerde zu erhalten, mufste

ich es mit einer weingeistigen Lösung von Natron behandeln und die Kieselerde durch Chlorwasserstoff und Abdampfen zur Trockne abscheiden.

Resultate der Analyse :

	I.	II.	III.	Mittel
Kieselsäure	16,04	—	—	16,04
Kohlenstoff	—	63,34	63,59	63,47
Wasserstoff	—	11,83	11,70	11,76
Sauerstoff	—	—	—	8,73
				100,00.

Die Resultate stimmen mit der Formel :

$$SiO, C_{10} H_{11} O$$

überein, welche giebt :

Kieselsäure	16,01
Kohlenstoff	63,78
Wasserstoff	11,69
Sauerstoff	8,52
	100,00.

Diese Verbindung entspricht dem einfach kieselsauren Aethyloxyd. Ich habe versucht, die Dampfdichtigkeit zu bestimmen und dieselbe = 15,2 gefunden.

Die in dem Ballon zurückgebliebene Materie hatte sich bemerklich gebräunt; dieser Umstand hat gewifs zur Differenz beigetragen zwischen der durch die Beobachtung und der durch die Berechnung gefundenen Zahl = 13,0, wenn man annimmt, dafs $SiO, C_{10} H_{11} O$ ein Vol. Dampf repräsentirt.

Es ist mir nicht gelungen, die den zwei- und vierfach kieselsauren Aethylverbindungen correspondirenden Amylverbindungen darzustellen; bei einer Temperatur, wenig höher als die, bei welcher das neutrale Silicat überdestillirt, bräunt sich die Flüssigkeit und giebt gleichgefärbte Destillationsproducte. Ich habe meine Versuche über diesen Gegenstand nicht weiter fortgesetzt.

Auch die Wirkung des Holzgeistes auf das Siliciumchlorür habe ich untersucht; die Erscheinungen waren dieselben, wie bei Alkohol und Fuselöl, nur dafs sich die Flüssigkeit stark braun färbte und die Destillationsproducte stets schwarz und übelriechend waren, obgleich ich alle Sorge auf die Reinigung des Holzgeistes verwandte. Ich habe diese Versuche nicht weiter verfolgt.

Kieselsäurehydrat.

Die Kieselsäureäther erleiden durch Wasser dieselben Zersetzungen, wie die meisten anderen zusammengesetzten Aether. Es erzeugt sich wieder Alkohol und die Kieselsäure wird frei. Diese Zersetzung erfolgt ziemlich rasch bei dem einfach kieselsauren Aethyloxyd, langsamer bei dem doppeltsauren und sehr schwierig bei dem kieselsauren Amyloxyd. Es erzeugt sich in allen Fällen Kieselerdegallerte von ähnlichem Aussehen, wie die, welche bei Zersetzung der Silicate durch Säuren erzeugt wird. Setzt man aber ganz einfach den Aether einer fortgesetzten Berührung mit einer feuchten Atmosphäre aus, so bemerkt man, dafs in einer bestimmten Zeit, welche für jede Aetherart verschieden ist, eine feste durchsichtige Masse entsteht.

Diese ist in der ersten Zeit nach dem Festwerden sehr zart und zerbrechlich, aber nicht im gelatinösen Zustand. Sie zerbricht sehr leicht unter den Fingern und giebt einen weifsen Staub. Sie zieht sich unter dem Einflufs der feuchten Luft mehr und mehr zusammen und giebt nach zwei bis drei Monaten ein durchsichtiges Product ohne eine Spur von Krystallisation, das aber den Glanz und den Bruch des Bergkrystalls zeigt; zu derselben Zeit wird die Substanz hart und ritzt Glas, wenn auch schwierig; ihr specifisches Gewicht ist = 1,77.

Wenn man mit einfach kieselsaurem Aethyloxyd arbeitet, so bemerkt man in den ersten Tagen, wo es der feuchten Luft ausgesetzt ist, eine beträchtliche Volumverminderung, ehe es fest wird. Es geht zuerst in doppeltkieselsaures Aethyloxyd über.

Die Volumverminderung findet nicht in Folge der Verdampfung des Kieselsäureäthers Statt, es ist leicht, sich davon zu überzeugen. Zu dem Ende bringt man einfach kieselsaures Aethyloxyd in eine kleine Flasche mit flachem Boden und enger Oeffnung; diese setzt man in ein Glas, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist und welches man mit einer mit Talg bestrichenen Glasplatte bedeckt, um die Luftcommunication aufzuheben. Das Volum der Flüssigkeit vermindert sich beinahe auf die Hälfte, ohne dafs sich ein fester Absatz gebildet hat, nach kurzer Zeit aber wird die Masse fest. Nimmt man, nachdem die Masse gestanden ist, den Deckel ab und prüft das auf dem Boden befindliche Wasser, so findet man darin keine Spur von Kieselsäure, sondern nur Alkohol, welcher sich durch die Zersetzung erzeugt hat. Man kann daraus schliefsen, dafs der Kieselsäureäther nicht aus der kleinen Flasche verdampft, wahrscheinlich, weil die über ihm stehende Atmosphäre einen Ueberschufs von Wasserdampf enthält.

Das Festwerden findet schon vor der vollständigen Zersetzung des Kieselsäureäthers Statt. Die Flasche, welche die Kieselerde enthält, riecht noch lange nachher nach Alkohol, und während dieser ganzen Zeit setzt sich die Zusammenziehung der Materie noch lange fort und ihre Härte vermehrt sich. In dieser Periode mufs man so wenig als möglich den Kieselerdeabsatz berühren, weil er sehr zerbrechlich ist und leicht rissig wird. Oft kann man sogar nicht vermeiden, dafs die Kieselerdescheiben in zwei oder drei Stücke reifsen.

Ich habe überdiefs alle Veränderungen mit der Waage verfolgt.

Die auf die angeführte Weise erhaltene durchsichtige Substanz scheint ein Hydrat zu seyn, welches zweimal so viel Sauerstoff in der Kieselerde, als im Wasser enthält, und welches defshalb dem doppeltkieselsauren Aethyloxyd entsprechen würde.

Ich habe darin gefunden :

		Mittel
Wasser	21,8	19,8
Kieselsäure	78,2	40,6

2 SiO, HO.

Das Kieselsäurehydrat bildet sich nicht, wenn das einfach kieselsaure Aethyloxyd nicht in das doppelte übergegangen ist; in seiner Zusammensetzung ist es dem letzteren analog. Durch Glühen reifst die Masse und verliert alle ihre Cohäsion. Mit concentrirter Schwefelsäure in Digestion, verliert sie gleichzeitig ihr Wasser und ihre Durchsichtigkeit; sie löst sich langsam in Alkalien.

Ich setze die Untersuchungen über diese Substanz fort und betrachte zuerst die Umstände ihrer Erzeugung. Die starke Contraction, welche sie nach dem Festwerden erleidet, bis sie sich im Gleichgewicht befindet, und die sich bei dem kieselsauren Amyloxyd bis $^9/_{10}$ des ursprünglichen Volums erstreckt, ist ein sehr interessantes Umsetzungsphänomen. Ich habe die Hoffnung, Kieselsäurehydrat in durchsichtigen Massen von hinreichend grofsem Volum darstellen zu können, dafs man es leicht studiren und seine optischen Eigenschaften anwenden kann.

Die physischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des Hydrats bringen es einer Varietät des Quarzes sehr nahe, welche Halbopal genannt wird. Die Hyalite, welche dieser Varietät angehören, sind durchsichtig, haben keine Cohäsion und besitzen, wie das Kieselsäurehydrat, weder doppelte Lichtbrechung, noch Rotationsvermögen.

Unbedeutende Aenderungen in der Natur der ätherischen Flüssigkeit bewirken bemerkbare Modificationen in den physischen Eigenschaften des Kieselsäurehydrats. Ein kleines Glas mit Kieselsäureäther wurde aus Versehen mit einem Kork verstopft, der schon auf einer Kreosotflasche gewesen war. Als die Flüssigkeit der feuchten Luft ausgesetzt ward, wurde sie zwar fest, aber

die Kieselerde, statt durchsichtig zu seyn wie gewöhnlich, hatte ein hornartiges durchscheinendes Aussehen, wie Calcedon. Spuren von absorbirtem Kreosot hatten hingereicht, die physischen Eigenschaften des erhaltenen Hydrats so zu ändern.

Hydrophan.

Wenn man das zwischen 100 und 160° bei der Destillation des Kieselsäureäthers erhaltene, noch sehr saure Product der feuchten Luft aussetzt, so erhält man anfangs eine kieselartige Masse, welche durchsichtig und von gelber Farbe ist. Setzt man dieselbe einige Monate feuchter Luft aus, so wird sie am Ende ganz trüb und riecht während der ganzen Zeit nach Chlorwasserstoff. Diese Substanz ist ein wahrer Hydrophan. Sie haftet stark an der Zunge. In Wasser gebracht, wird sie fast augenblicklich durchsichtig, der Luft ausgesetzt wieder trüb.

Es genügt, dafs der Kieselsäureäther eine kleine Menge Siliciumchlorür enthält, damit die Kieselsäure ihre Durchsichtigkeit an der Luft verliere; in diesem Fall ist das Product Hydrophan. Wenn der Aether nur sehr wenig sauer ist, so wird die Kieselerde nicht vollständig trüb, sie ist dann halb durchsichtig und hat bei Durchlassung gewisser Opale eine röthliche Farbe.

Man kann übrigens solche Kieselerde erhalten ohne Kieselsäureäther; es genügt, Siliciumchlorür mit Alkohol im Ueberschufs zusammenzubringen und diese Mischung in feuchter Luft stehen zu lassen. Sie wird zu einer durchsichtigen Masse fest, welche während einiger Monate einen stark sauren Geruch von sich giebt. Am Ende wird das Product undurchsichtig, erhält seine Durchsichtigkeit aber im Wasser wieder.

Wenn man in den Kieselsäureäther, oder in die alkoholische Lösung des Chlorsiliciums, in Alkohol lösliche färbende Materien bringt, so erhält man Kieselerde von verschiedenen, oft sehr

schönen Färbungen. Eine alkoholische Lösung von Kupferchlorür ertheilt der Kieselerde eine schön smaragdgrüne Farbe, ohne sie der Durchsichtigkeit zu berauben. Kobaltchlorür macht sie rosenfarben, Goldchlorür giebt eine schöne topasgelbe Farbe. Man färbt die Kieselsäure ebenso mit vegetabilischen Farbstoffen. Ich erhielt schöne Färbungen, wie rother Granat, mit einem Auszug von Campechenholz. Ich werde diese Versuche fortsetzen.

Man wird mir erlauben, einige bezeichnende allgemeine Betrachtungen über die Resultate, zu welchen ich gekommen bin, mitzutheilen.

Eine erste Folgerung, welche man daraus ziehen darf, ist die Bestätigung des wichtigen, von Berzelius mitgetheilten Resultats seiner schönen Arbeiten über die natürlichen Silicate, d. i. die Erkennung der sauren Eigenschaften der Kieselerde. Die Kieselsäureäther sind in ihren Eigenschaften ganz den bis jetzt dargestellten zusammengesetzten Aetherarten zu vergleichen, sowohl denjenigen der organischen Säuren, als auch denjenigen der Mineralsäuren. Ihre Existenz ist der am wenigsten bestreitbare Beleg, dafs die Kieselerde in ihren Verbindungen die Rolle einer Säure spielt.

Die Existenz der verschiedenen Kieselsäureäther, welche alle Charaktere der Neutralität zeigen, ist eine bis jetzt wunderbare Thatsache in der Geschichte der zusammengesetzten Aether. Man kannte noch keine wirklichen zusammengesetzten Aether von verschiedenem Sättigungsgrad. Es ist nicht nöthig zu wiederholen, dafs die Aethersäuren keine Analogie mit den Verbindungen zeigen, welche ich in dieser Arbeit beschrieben habe. Es wäre sehr interessant zu untersuchen, ob die Kieselerde in allen drei Kieselerdeäthern denselben Molekülarzustand habe, oder ob diese Verschiedenheit der Sättigungscapacität nicht in irgend einer Analogie mit der Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit fixen Basen ihren Grund habe.

Ich kann nicht umhin, dieser letzteren Meinung beizupflichten und zu glauben, dafs die verschiedene Sättigungscapacität der Kieselsäure den Modificationen, welche man seit langer Zeit in den chemischen Eigenschaften constatirt hat, entspreche. Die Kieselerde im gelatinösen Zustand ist in Chlorwasserstoff löslich und wird durch Austrocknen unlöslich darin, und die getrocknete und geglühte Kieselerde, welche in Säuren unlöslich ist, wird sehr leicht von kaustischen und kohlensauren Alkalien gelöst, während sich der Quarz weder in Säuren, noch in flüssigen Alkalien löst.

Diefs sind drei verschiedene Zustände der Kieselerde, und es ist zu bemerken, dafs das verschiedene Verhalten gegen die Reagentien nicht von dem Cohäsionszustand der Theile abhängig ist, denn die Kieselerde, welche durch Verbrennen des Kieselsäureäthers entsteht und ein unfühlbares Pulver darstellt, ist eben so unlöslich wie Quarz.

Im Uebrigen ist es nicht wunderbar, dafs sich die Kieselsäure in mehreren Proportionen mit demselben Aether verbindet, wenn man die so verschiedenen Zusammensetzungen der natürlichen Silicate in's Auge fafst; die Kieselsäureäther haben eine analoge Zusammensetzung mit zwei der verbreitetsten Mineralien dem Peridot und dem Pyroxen.

Um die Kieselsäure zu repräsentiren, habe ich die Formel: SiO beigefügt, welche ein berühmter Chemiker, nach der Dichtigkeit des Dampfs von Siliciumchlorür, Hr. Dumas, vorgeschlagen hat. Diese Formel gestattet, die Zusammensetzung des Aethers ganz einfach darzustellen, und ich glaube, dafs sie den Vorzug vor der Formel:

$$SiO_3$$

verdient, welche nach der Autorität von Berzelius ziemlich allgemein angenommen ist. Um dieses Aequivalent der Kiesel-

säure festzustellen, hat sich der berühmte Chemiker auf die Zusammensetzung des Feldspaths, welche er durch die Formel:

$$\ddot{K}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_3$$

ausgedrückt hat und auf die Analogie, welche er zwischen dieser Formel und der des Alauns gefunden hat, gestützt. Aber es ist zu bemerken, dafs der Feldspath und der Alaun nicht dieselbe Krystallform haben und dafs sich die Schwefelsäure und Kieselsäure in allen ihren Eigenschaften durch die Form und Natur ihrer Verbindungen unterscheiden. Die von Berzelius mitgetheilte Erklärung schien mir nicht genügend, um die Formel SiO_3 für die richtige der Kieselerde zu halten.

Die Formel SiO_2 wurde von einigen deutschen Mineralogen, besonders von Gmelin angenommen, welcher darnach die Zusammensetzungen der natürlichen Silicate berechnet hat. Ganz neuerdings hat Cahours ebenfalls diese Formel für die Kieselsäure vorgeschlagen, indem er sich hauptsächlich darauf stützt, dafs in diesem Fall die Aequivalente des Chlorsiliciums und des einfach kieselsauren Aethyloxyds 2 Volumen repräsentirten, was der gewöhnlichen Regel entspreche.

Nach dieser Bezeichnung würden die Formeln des kieselsauren Aethers ebenfalls sehr einfach seyn; die Kieselsäure hätte dieselbe Zusammensetzung wie die Titansäure und Zinnsäure, aber es ist zu bemerken, dafs beide letztere, isomorph unter sich, eine Form haben, welche nicht auf die des Quarzes zurückführbar ist, und dafs im Uebrigen keine positive Analogie zwischen ihnen und der Kieselsäure herrscht. Die Existenz der Titan- und Zinnsäure, deren Form ganz klar festgesetzt ist, scheint mir eher ein Einwurf, als ein Beleg für die so eben angeführte Ansicht zu seyn.

Die Formel, welche ich für die Kieselsäure angegeben habe, kann eben so gut und vielleicht noch besser, als eine andere, zur Erklärung der Zusammensetzung natürlicher und künstlicher

Silicate dienen. Man urtheile darüber durch die folgende Tabelle, in welcher ich die Formeln der wichtigsten und verbreitetsten Silicate nach der Reihe mit den Formeln :

$$SiO,\ SiO_2\ SiO_3$$

verglichen habe. Beim Schreiben der Formeln habe ich mich begnügt, bei den mehrbasigen Silicaten die Basen nebeneinander zu setzen, ohne Rücksicht auf die Vertheilung der Kieselsäure unter dieselben zu nehmen. Es ist möglich, dafs diese so verschiedenen Mineralien eine analoge Constitution mit den Doppelsalzen haben. Aber bei dem gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft haben wir kein Mittel, mit Zuverlässigkeit die Formeln der einfachen Silicate zu bestimmen, welche in die Verbindung eingehen und es scheint mir in diesem Fall weit rathsamer, keine definitive Formel zu geben. Ich glaube nicht, dafs es je möglich war, ein einfaches Silicat aus den zusammengesetzten zu trennen, ohne dafs zu gleicher Zeit nicht ein anderes zersetzt worden wäre.

Formeln der Silicate nach der Annahme :

	SiO.	SiO_2.	SiO_3.
Siliciumchlorür	Si Cl = 1 Vol.	$Si Cl_2$ = 2 Vol.	$Si Cl_3$ = 3 Vol.
Fluorsilicium	Si Fl	$Si Fl_2$	$Si F_3$
Kieselfluorwasserstoffsäure	Fl H + 2 (Si Fl)	FlH + (Si Fl_2)	3 Fl H + 2 (Si Fl_3)
Fluôrsiliciumkalium	Fl K + 2 (Si Fl)	FlK + (Si Fl_2)	3 Fl H + 2 Si Fl_3)
Kieselsäurehydrat	2 (SiO) + HO	SiO_2 + HO	2 (SiO_3) + 3 HO
Peridot	SiO (MgO, FeO)	SiO_2 2 (MgO, FeO)	SiO_3 3 (MgO, FeO)
Talk	2 (SiO) MgO (Marignac)	SiO_2 MgO	2 (SiO_3) 3 (MgO)
Pyroxen	2 (SiO) (MgO, CaO, FeO)	SiO_2 (MgO, CaO, FeO)	2 (SiO_3) 3 (MgO, CaO, FeO)
Kieselmangan	2 (SiO) MnO	SiO_2 MnO	2 (SiO_3) 3 (MnO)
Kieselzink	SiO ZnO	SiO_2, 2 (ZnO)	SiO_3 3 (ZnO)
Dioptas	2 (SiO) CuO, 3 HO	SiO_2 CuO, 3 (HO)	2 (SiO_3) 3 (CuO) 9 (HO)
Kaolin	3 (SiO) Al_2 O_3	3 (SiO_2) 2 (Al_2 O_3)	SiO_3 Al_2 O_3
Einfach kieselsaures Aethyloxyd	SiO, C_4 H_5 O = 1 Vol.	SiO_2 2 (C_4 H_5 O) = 2 Vol.	SiO_3, 3 (C_4 H_5 O) = 3 Vol.
Zweifach kieselsaur. Aethyloxyd	2 (SiO) C_4 H_5 O	SiO_2 C_4 H_5 O	2 (SiO_3) 3 (C_4 H_5 O)
Vierfach kieselsaures Aethyloxyd	4 (SiO) C_4 H_5 O	2 (SiO_2) C_4 H_5 O	4 (SiO_3) + 3 (C_4 H_5 O)
Orthos	12 (SiO) Al_2 O_3, KO	6 (SiO_2) Al_2 O_3, KO	4 (SiO_3) Al_2 O_3, KO
Labrador	6 (SiO) Al_2 O_3 (CaO, NaO)	3 (SiO_2) Al_2 O_3 (CaO, NaO)	2 (SiO_3) Al_2 O_3 (CaO, NaO)
Oligoklas	9 (SiO) Al_2 O_3, KO	9 (SiO_2) 2 (Al_2 O_3) 2 (KO)	3 (SiO_3) Al_2 O_3, KO
Ryakolith	6 (SiO) Al_2 O_3, KO	3 (SiO_2) Al_2 O_3, KO	2 (SiO_3) Al_2 O_3, KO
Amphigen	8 (SiO) Al_2 O_3, KO	4 (SiO_2) Al_2 O_3, KO	8 (SiO_3) 3 (Al_2 O_3) 3 (KO)
Granat	6 (SiO) Al_2 O_3, 3 (CaO)	3 (SiO_2) 3 (Al_2 O_3) 3 (CaO)	2 (SiO_3) Al_2 O_3 3 (CaO)
Stilbit	12 (SiO) Al_2 O_3, CaO + 6(HO)	6 (SiO_2) Al_2 O_3, CaO 6 (HO)	4 (SiO_3) Al_2 O_3 CaO 6 HO
Chabasit	8 (SiO) Al_2 O_3 CaO 5 (HO)	4 (SiO_2) Al_2 O_3, CaO 5 (HO)	8(SiO_3)3(Al_2O_3)3(CaO)15(HO)
Herschelit	8(SiO)Al_2O_3,NaO,5(HO)(Damour)	4 (SiO_2) Al_2 O_3 NaO 5 (HO)	9(SiO_3)3(Al_2O_3)3(NaO)15(HO)
Analcim	8 (SiO) Al_2 O_3, NaO, 2 (HO)	4 (SiO_2) Al_2 O_3, NaO 2 (HO)	8(SiO_3)3(Al_2O_3)3(NaO)6(HO)
Prehnit	6 (SiO) Al_2 O_3, 2 (CaO), HO	3 (SiO_2) Al_2 O_3 2 CaO (HO)	2 (SiO_3) Al_2 O_3, 2 (CaO) HO
Amphibol	2 (SiO) 3 (MgO) CaO	9 (SiO_2) 6 (MgO) 2 (CaO)	8 (SiO_3), 3 MgO, CaO
Sphen	2 (SiO) Ti O_2, CaO	SiO_2, TiO_2, CaO	2 (SiO_3) 3 (TiO_2) 3 (CaO)

Ich beendige hier die Angabe von Formeln. Man wird bemerken, dafs in einer grofsen Anzahl von Fällen die Formel

SiO_3

für die Kieselsäure zu verwickelteren Formeln und dreimal höheren Aequivalenten führt, als wenn man SiO zur Formel der Kieselsäure annimmt. Die Aequivalente der folgenden Verbindungen werden dreimal leichter, wenn man SiO als Formel der Kieselsäure annimmt: Kieselfluorwasserstoffsäure, Kieselsäurehydrat, alle kieselsauren Aetherarten, Augit, Peridot, Sphen, und unter den Thonerdesilicaten, Amphigen, Analcim, Chabasit etc. Es ist wahr, dafs für alle die Arten der Familie der Feldspathe die Formel:

SiO_3

zuläfst, eine geringere Anzahl von Kieselsäureäquivalenten in der Verbindung anzunehmen, ohne defshalb das Aequivalent des Minerals zu verringern. Was die Formel: SiO_2 anlangt, so läfst sie sich in einer weit gröfseren Anzahl von Fällen anwenden. Sie veranlafst nur eine Verdoppelung des Aequivalents der Verbindung.

Indem ich meine Arbeit schliefse, mache ich darauf aufmerksam, dafs die Zusammensetzung der kieselsauren Aether keine Aehnlichkeit mit derjenigen der borsauren Aether hat, welche im ersten Theil dieser Abhandlung beschrieben sind, was doch zu erwarten wäre wegen der Analogien zwischen dem Bor und Silicium. Ich studire im Augenblick, in Verbindung mit Hrn. Bouquet, die Wirkung des Borchlorürs auf die verschiedenen Alkohole; sie ist ganz derjenigen des Siliciumchlorürs zu vergleichen. Die Resultate dieser Untersuchungen werden bald veröffentlicht werden und zeigen, dafs ebenso, wie die Kieselsäure, auch die Borsäure zusammengesetzte Aether von verschiedenem Sättigungsgrad zu bilden vermag.

Ueber die Zersetzung, welche die Knochen durch Caries erleiden;

von Frhrn. *v. Bibra.*

Es ist sicher eine der vorzüglichsten Aufgaben der Zoochemie, die Momente zu bestimmen, unter welchen jene Erscheinungen vor sich gehen, die man mit dem allgemeinen Namen Stoffwechsel bezeichnet und es ist vorzugsweise der neueren Zeit vorbehalten geblieben, sich mit Glück auf diesem Felde zu bewegen.

So mannichfach aber auch die Erfahrungen sind, die man in dieser Beziehung erworben hat und trotz dem glänzenden Lichte, was durch die Forschungen der gröfsten Autoritäten auf solche Vorgänge geworfen worden ist, bleiben doch noch vielerlei Lücken und dunkle Stellen. Während z. B. nach manchem harten Kampfe die Ansicht Liebig's über die Fettbildung im Organismus der Herbivoren endlich als richtig anerkannt wurde, ist man z. B. über die physiologische Bedeutung der Galle noch nicht einig.

Viele Substanzen des Thierkörpers sind aber einer so lebhaften Metamorphose unterworfen, dafs die genauere Bestimmung der Zersetzungen, welche sie erfahren, zu den schwierigsten Problemen gehören, deren Lösung man sich vorgesetzt hat, wenn gleich im Allgemeinen ihre Bedeutung und das Endresultat einer Reihe von Zersetzungen erkannt sind.

Wenn nun aber auf der einen Seite die Vorgänge im gesunden Organismus noch nicht vollkommen klar beleuchtet sind, stellt auf der andern die Medicin Fragen an die Chemie und verlangt Aufschlüsse über pathologische Zustände.

Dennoch aber glaube ich nicht, dafs solche Arbeiten von

der Hand zu weisen sind, denn es können durch sie wohl mannichfache Aufklärungen erhalten werden, sowohl in Betreff des rein chemischen Gesichtspunktes, als auch in diagnostischer Beziehung, andererseits aber steht vielleicht zu befürchten, dafs keiner der jetzt lebenden Chemiker sich je mit der Analyse krankhafter Producte würde befassen können, wenn man abwarten wollte, bis alle normalen Zustände genau erforscht und besonders bis diese Erfahrungen allgemein anerkannt sind.

Vielleicht gehören die Knochen speciell zu den Theilen des Organismus, welche bei der Untersuchung Aufschlüsse geben können, da sie einem langsameren Stoffwechsel unterworfen sind, als die Weichtheile überhaupt, und weil eben defshalb das Mikroscop, dieses unentbehrliche Hülfsmittel der physiologischen Chemie, bei denselben mit grofser Sicherheit angewendet werden kann.

So weit ich bisher Gelegenheit hatte, das Gewebe kranker Knochen zu untersuchen, fand ich stets ziemlich einfache Formen, Modificationen des gesunden Gewebes, letzterem mehr oder weniger entsprechend, keinen Falls aber jene unzählige Menge von Bildungen, die im krankhaften Gewebe der Weichtheile gefunden werden und welche öfters auf dem Objectenträger sich verändern.

Man hat also ziemlich sichere Anhaltspunkte bei der Analyse pathologischer Knochen. Unter den mannichfachen Formen, welche ich seit Beendigung meiner, im Jahre 1844 im Druck erschienenen Arbeit über die Knochen wieder zu untersuchen Gelegenheit hatte, befinden sich vorzugsweise mehrere ausgezeichnete Fälle von Caries, und ich will solche hier in der Kürze mittheilen.

I. *Caries am Unterschenkel.*

Der Kranke, ein Mann von 65 Jahren, konnte keine Auskunft über die Entstehungsweise der Krankheit geben. Es wurde das kranke Glied durch die Amputation entfernt und es zeigte

sich der untere Theil der Tibia und Fibula, sowie der Astragalus, der Calcaneus, das Os naviculare, cuboideum und die drei ossa cuneiformia gänzlich von Caries befallen. Tibia und Fibula zeigten an der cariösen Stelle zahlreiche Osteophyten. Die Arterien des Unterschenkels waren verknöchert.

Ich habe diese, sowie die II. gezeichneten Knochen durch die Güte des Hrn. Prof. Heyfelder in Erlangen aus der dortigen Klinik erhalten, und da mir solche so schnell wie möglich zugesendet wurden, können dieselben als frische Präparate bezeichnet werden. Die anderen habe ich durch mir befreundete Aerzte aus der Nähe meines Wohnorts erhalten.

Ueber die im Uebrigen ziemlich einfache Methode, welche bei der Analyse eingehalten wurde, mufs ich, um nicht zu weitläufig zu werden, auf meine oben erwähnte Arbeit verweisen *), und wiederhole nur, dafs alle Knochen bei + 120 — 125° R. getrocknet wurden, welches in passenden kleinen Glasgefäfsen geschah, um das etwa ausfliefsende Fett berücksichtigen zu können.

Es wurde untersucht: Ein Stück der Tibia an der Amputationsstelle, an der oberen Hälfte des Unterschenkels, A. Knochenstück der Tibia 2″ weit am Gelenkende, B. Knochenstück aus der spongiösen Substanz der Gelenkfläche selbst, C. Von Astragalus wurde ein Stück der spongiösen Substanz aus der Mitte des stark angegriffenen Knochens zur Untersuchung genommen, D.

Es wurde erhalten:

	A.	B.	C.	D.
Phosphorsaure Kalkerde .	51,02	32,74	25,83	12,99
Kohlensaure Kalkerde .	8,01	7,24	4,45	4,22
Phosphorsaure Talkerde .	1,87	1,31	0,97	0,82
Salze, löslich in Wasser	0,90	0,81	0,71	0,70
Knorpelsubstanz . . .	36,99	33,15	29,04	51,86
Fett	1,21	24,75	39,00	29,41
	100,00	100,00	100,00	100,00

*) Chemische Untersuchung über die Knochen und Zähne etc. Schweinfurt bei Kleinknecht.

	A.	B.	C.	D.
Organische Substanz	38,20	57,90	68,04	81,27
Anorganische Substanz	61,80	42,10	31,96	18,54
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die grofse Menge von Fett, welche einerseits öfters bei pathologischen Knochen vorkömmt, auf der andern Seite aber die Unmöglichkeit, die spongiöse Substanz mechanisch vom Fett zu befreien, macht es nöthig, die Resultate fettfrei zu berechnen, um eine Uebersicht des Gehaltes an Knorpelsubstanz und Knochenerde zu erhalten.

Es ergiebt sich so :

	A.	B.	C.	D.
Knorpel	37,44	44,05	47,60	73,46
Erdige Theile	62,56	55,95	52,40	26,54.

In der spongiösen Substanz dieser Knochen befanden sich Höhlungen, gebildet durch die Zersetzung (Schmelzung der Pathologen) der spongiösen Substanz, welche mit einer dickflüssigen weifslichen Masse gefüllt waren, eben dem Producte dieser Zersetzung. Ich komme später auf dasselbe zurück, und will jetzt nur kurz die mikroscopischen Erscheinungen berühren.

An der Amputationsstelle, woselbst äufserlich und mit freiem Auge der Knochen nicht verändert erschien, zeigten für das Mikroscop präparirte feine Knochenschliffe, dafs die Aufsenseite des Knochens eine ziemlich normale Textur hatte, doch waren die Markkanälchen um etwas erweitert und von den radienartigen Fortsätzen der Knochenkörperchen waren nur wenige sichtbar. Gegen die Markhöhle traten diese Erscheinungen deutlicher auf, die Markkanäle waren bedeutend erweitert und die Knochenkörperchen fast gänzlich ohne Ausläufe. An der mit B bezeichneten Stelle des untersuchten Knochens, waren die Markkanälchen sehr bedeutend erweitert, hierdurch öfters vereinigt, und diese Erweiterung hatte meistens eine seitliche Ausdehnung, scheinbar öfters den Conturen des Knochens im Querschnitte

gedacht folgend. Dabei waren dieselben mit Kalksalzen und Fett gefüllt.

Die Knochenkörperchen waren ohne Ausläufe und hatten, statt der in die Länge gezogenen normalen Form, eine mehr rundliche angenommen und keine scharfe Conturen. Auch diese Form sprach sich gegen das Innere des Knochens zu stets deutlicher aus, bis endlich in dieser Richtung das Knochengewebe verschwand und in ein röthliches, dünnflüssiges Knochenmark überging.

Es hatte mithin die Zersetzung des Knochens offenbar vom Centrum, vom Marke aus, begonnen.

II. *Caries am Unterschenkel.*

Der Kranke war ein Mann von 24 Jahren und, die bezeichnete Krankheit ausgenommen, gesund. Die Caries war entstanden in Folge einer vernachlässigten Distossion des Fufsgelenkes und es war der Unterschenkel amputirt worden. Es waren wieder alle Fufsknochen bis auf die Phalangen stark von der Caries ergriffen und ebenso der untere Theil der Tibia und Fibula, welche ebenfalls, wie beim vorigen Falle, mit zahlreichen Osteophyten besetzt waren.

Es wurden folgende Parthien des Knochens in Untersuchung genommen : Stück der Tibia an der Amputationsstelle, A. Spongiöse Substanz des cariösen Gelenkkopfes, B, die Osteophyten, C und erhalten :

	A.	B.	C.
Phosphorsaure Kalkerde	58,34	25,88	45,20
Kohlensaure Kalkerde .	6,34	7,01	6,73
Phosphorsaure Talkerde	1,02	0,90	0,92
Salze	0,83	0,71	0,80
Knorpel	32,09	39,64	39,04
Fett	1,38	25,86	7,31
	100,00	100,00	100,00.

	A.	B.	C.
Organische Substanz	33,47	65,50	46,35
Onorganische Substanz	66,53	34,50	53,65
	100,00	100,00	100,00.

Fettfrei berechnet :

	A.	B.	C.
Knorpel	32,53	53,60	42,11
Erdige Theile	67,47	46,40	57,89
	100,00	100,00	100,00.

Die vom Fette befreite spongiöse Substanz zweier Mittelfufsknochen desselben Individuums ergab :

	Astragalus	Metatarsus	
		I.	II.
Knorpel	51,73	52,22	52,81
Erdige Theile	48,27	47,78	47,19
	100,00	100,00	100,00.

Die mikroscopischen Eigenschaften dieser Knochen waren im Allgemeinen jenen der vorhergehenden ähnlich, doch war, während an einigen Stellen die oben bezeichneten Veränderungen eingetreten waren, an manchen dicht neben diesen liegenden Parthien das Gewebe noch normal und vielleicht nur eben dadurch ausgezeichnet, dafs dessen Textur aufserordentlich scharf ausgeprägt war. Die Knochenkörperchen sehr stark gefüllt, mit deutlichen, vielfachen Ausläufen. Eben so stark gefüllte Markkanälchen und die um dieselbe gelagerten concentrischen Knorpellamellen sehr deutlich ausgesprochen. Dieselbe Erscheinung habe ich sowohl bei Caries, als auch bei andern verwandten Knochenkrankheiten, die mit einer Zersetzung des Knochens endigen, gefunden. Ebenso bei Knochen, in deren nächster Nähe sich Geschwülste der Weichtheile befanden. Ich glaube, dafs sich dieser Zustand mit dem Injicirtseyn der Weichtheile vergleichen läfst.

III. *Caries am Oberschenkel.*

Die Kranke, eine Frau von 50 Jahren, starb in Folge durch die Caries bedingter allgemeiner Erschöpfung. Die Ursache der Krankheit konnte nicht angegeben werden. Es war besonders die Gelenkfläche und der untere Theil des Femur ergriffen. Die ebenfalls cariöse Tibia erhielt ich nicht. Untersucht wurde der mittlere Theil des Knochens, an dem sich mit freiem Auge, aufser einer geringen Rauhigkeit, nichts auffallendes bemerken liefs, A. Ein Stück aus der theilweise mit Osteophyten bedeckten und von Caries ergriffenen Stelle ohnweit des Gelenkendes, B.

Die Analyse ergab :

	A.	B.
Phosphorsaure Kalkerde .	54,33	32,57
Kohlensaure Kalkerde .	5,87	4,28
Phosphorsaure Talkerde .	0,92	0,70
Salze	0,71	0,72
Knorpel	33,85	52,38
Fett	4,32	9,35
	100,00	100,00.
Organische Substanz	38,17	61,73
Anorganische Substanz	61,83	38,27
	100,00	100,00.

	A.	B.
Knorpel	35,45	57,78
Erdige Theile	64,55	42,22
	100,00	100,00.

Wie oben bei I. angegeben wurde, fand sich auch hier in der spongiösen Substanz des Gelenkkopfe eine dickflüssige, weifsliche Substanz, welche herausgenommen und für sich untersucht wurde. Auch die mikroscopische Beschaffenheit der verschiedenen Knochenparthien waren jener oben bei I. angeführten gleich, wefshalb deren nähere Bezeichnung überflüssig.

IV. *Caries der Ulna.*

Ich erhielt den stark cariösen Knochen im getrockneten, jedoch nicht macerirten Zustande. Er kam von einem zwanzigjährigen Mädchen und wurde als scrophulöse Caries bezeichnet. Es wurde blofs ein Stück der compacten Substanz untersucht und gefunden :

Phosphorsaure Kalkerde	44,91
Kohlensaure Kalkerde .	4,25
Phosphorsaure Talkerde	0,73
Salze	0,72
Knorpelsubstanz . . .	39,37
Fett	10,02
	100,00.
Organische Substanz	49,39
Anorganische Substanz	50,61
	100,00.

Fettfrei berechnet :

Knorpel	43,75
Erdige Theile	56,25
	100,00.

Der Fluorgehalt aller im Vorstehenden angegebenen Knochen unterschied sich in quantitativer Hinsicht nicht von dem gesunder Knochen. Er war gering, liefs sich aber überall nachweisen.

Die Erscheinungen, unter welchen die Caries auftritt, sind bekannt, und überdiefs ist hier nicht der Ort, solche näher zu entwickeln. Es ist diefs derselbe Fall mit den verschiedenen Entstehungsweisen dieser Krankheit. Als allgemeines Resultat der chemischen Untersuchungen aber, die mit cariösen Knochen sowohl von andern Beobachtern, als auch von mir angestellt worden sind, ergiebt sich jedesmal, dafs

a) die Substanz des Knochens überhaupt zersetzt, aufgelöst und entfernt wird;

b) dafs die Knochenerde, die anorganische Substanz des Knochens, im stärkern Mafsstabe, als die Knorpelsubstanz verschwindet, und dafs

c) stets eine gröfsere Menge Fett im Knochen auftritt und die leeren Räume und Höhlungen ausfüllt, welche durch das Verschwinden der Gesammtmasse des Knochens entstanden sind.

Es fragt sich nun, hat sich die Zusammensetzung der Knochenerde und jene des Knochenknorpels in Folge dieses pathologischen Processes geändert? und ist vielleicht durch eine solche vorhergegangene Veränderung theilweise die Zersetzung des Knochens selbst bedingt, oder ist sie Folge derselben?

Die verschiedenen Oxydationsstufen des Proteïns, die Mulder aufgefunden hat, und die von ihm aufgestellte Ansicht, dafs während inflammatorischer Zustände besonders mehr Oxyproteïn gebildet werde, berechtigt wohl zu diesen Fragen.

Ich habe zur Lösung derselben sowohl die Knochenerde der vorher angeführten cariösen Knochen, als auch jene anderer, hier nicht besonders angegebener Präparate sorgfältig untersucht, und habe deren Zusammensetzung stets $\dot{Ca}^8 \ddot{P}^3$ gefunden, oder das quantitative Verhältnifs von 51,549 Kalkerde und 48,451 Phosphorsäure. Den Knochenknorpel habe ich durch Behandlung der vom Fette befreiten Knochen mit sehr verdünnter Salzsäure dargestellt, und diefs so lange fortgesetzt, bis in der stets erneuten Säure keine Reaction auf Kalkerde mehr Statt fand. Hierauf wurde ausgewaschen, bis alle Spur von Salzsäure entfernt war und mit dem mehrmals mit Aether ausgekochten Knorpel die Elementaranalyse vorgenommen.

Es fand sich, dafs 5,000 Grm. des auf die eben angegebene Weise dargestellten Knochenknorpels nur 0,13 — 0,14

Asche gaben, und ich habe daher den Aschengehalt nicht weiter berücksichtigt.

Die Elementaranalyse selbst ergab folgende Resultate :

Knochenknorpel von der Tibia (I.)

I. 0,422 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,765 Grm. Kohlensäure und 0,269 Grm. Wasser.
0,405 Grm. mit Natronkalk verbrannt, gaben 1,182 Grm. Platinsalmiak.

II. 0,447 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,821 Grm. Kohlensäure und 0,270 Grm. Wasser.
0,221 Grm. mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,652 Grm. Platinsalmiak.

Diefs ergiebt :

	I.	II.
Kohlenstoff	50,125	50,786
Wasserstoff	7,082	6,711
Stickstoff	18,558	18,760
Sauerstoff	24,235	23,743
	100,000	100,000.

Knochenknorpel von der Ulna (II).

I. 0,378 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,689 Grm. Kohlensäure und 0,237 Grm. Wasser.
0,422 Grm. gaben 1,211 Grm. Platinsalmiak.

II. 0,544 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,981 Grm. Kohlensäure und 0,342 Grm. Wasser.
0,372 Grm. gaben 1,083 Grm. Platinsalmiak.

Diefs ergiebt :

	I.	II.
Kohlenstoff	50,400	49,863
Wasserstoff	6,965	6,985
Stickstoff	18,247	18,517
Sauerstoff	24,388	24,642
	100,000	100,000.

Diese procentische Zusammensetzung des Knochenknorpels von Caries schon theilweise zerstörter Knochen, kömmt den Resultaten, die Scherer früher für das leimgebende Gewebe und jenen, die ich für den Knochenknorpel selbst gefunden habe, so nahe oder gleich, dafs es sich mit Sicherheit herausstellt, dafs die Knorpelsubstanz durch den pathologischen Procefs in ihrer Elementarzusammensetzung nicht verändert worden ist, sondern dafs der noch im Knochen befindliche Knorpel dieselbe, ebenso wie die Knochenerde, beibehalten hat.

Ich habe eine weitere Parthie von den beiden künstlich dargestellten Knochenknorpeln, welche ich der Elementaranalyse unterwarf, durch längere Zeit mit Wasser gekocht und hierbei eine Reaction auf Glutin erhalten. Indefs mufs ich beifügen, dafs diefs in ähnlichen Fällen sowohl mit cariösen, als auch mit anderem pathologischem Knochenknorpel nicht immer der Fall gewesen ist, indem dort bisweilen sich auch Reactionen auf Chondrin zeigten, wenn gleich meist nur in geringem Grade. Allein ich lege hierauf keinen grofsen Werth.

Wenn man schnell zu erfahren wünscht, ob irgend eine Substanz Glutin oder Chondrin enthält, so ist eine diefsfallsige Probe mit den bekannten Reagentien auf die gekochte Substanz jedenfalls zweckmäfsig, und es können gröfsere Mengen ein oder der andern von beiden Substanzen leicht erkannt werden. Aber es mögen bei der Bildung von eigentlichem Knochenleim sowohl, als von Knorpelleim, ganz eigenthümliche Verhältnisse Statt finden, und es dürfte längere oder kürzere Dauer der Behandlung mit kochendem Wasser Unterschiede in den Reactionen herbeiführen, die leicht zu Irrthümern Anlafs geben können. Ich habe mehrmals bei solchen Versuchen mit ganz vollkommen gesunden Knochen von Menschen und Thieren durch einige Reagentien Reactionen auf Chondrin erhalten, während sich blofs Glutin hätte zeigen sollen. Jedem aber, der sich mit ähnlichen Arbeiten beschäftigt hat, ist sicher schon aufgefallen, dafs bei übrigens

scheinbar gleichen Umständen, bei gleicher Menge Wasser, gleicher Temperatur und beim Kochen ähnlicher, ja gleicher Substanzen, abwechselnd ein oder das andere Reagens bisweilen einmal frühere Einwirkung zeigt, ein andermal später, eben so, wie dafs man öfters eine aufsergewöhnlich lange Zeit bedarf, bis sich überhaupt eine Reaction einstellt, während man auf der andern Seite bisweilen sehr schnell zum Ziele gelangt.

Es kann mithin, wenn nach dem Kochen des Knochenknorpels sich neben dem Glutin auch Spuren von Chondrin zeigen, nicht eben auf eine Zersetzung desselben geschlossen werden.

Ich habe oben bei I. einer Substanz erwähnt, welche sich in den Höhlungen der spongiösen Knochenmasse befand, und welche ohne Zweifel aus der Zersetzung dieser letztern hervorgegangen ist. Wurde die Substanz mit Wasser gerührt, so zeigten sich ziemlich zahlreiche häutige Fragmente, welche gesammelt wurden. Es hing denselben eine gewisse Menge Fett an und einiges uncoagulirtes Albumin. Nach der Behandlung mit Salpeterwasser und dem darauf folgenden Auskochen mit Aether fand ich 3,1 pC. Asche in denselben, die neben sehr wenigem Chlornatrium blofs aus phosphorsaurem Kalke bestand. Eine kleine Partie wurde gekocht und ergab bald Glutin.

Mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,377 Grm. Kohlensäure 0,688 und Wasser 0,237, mithin:

Kohlenstoff	50,461
Wasserstoff	6,984.

Eine Stickstoffbestimmung konnte mit der höchst geringen Menge der mir noch übrig bleibenden Substanz nicht vorgenommen werden, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entspricht aber vollkommen dem oben angegebenen der Knorpelsubstanz überhaupt.

In der Flüssigkeit, aus welcher die eben besprochenen und zur Elementaranalyse verwendeten Fragmente genommen worden waren, fand sich uncoagulirtes Albumin. Es war aber nur ein

Theil desselben zu filtriren, indem, wie bei den meisten ähnlichen Substanzen, auch bei öfterem Wechsel desselben Filters, dasselbe endlich nicht mehr durchging.

Die im Wasserbade getrocknete, frisch aus der Höhle genommene Substanz ergab :

Wasser	68,4
Fester Rückstand	31,6
	100,0.

Der feste Rückstand hatte 12,3 pC. Fett und 24,0 Asche, die gröfstentheils aus phosphorsaurem Kalk und wenigem Chlornatrium, phosphorsaurem Natron und einer Spur von schwefelsaurem Alkali bestand.

Eine quantitative Bestimmung der Proteïnsubstanz, des Glutins und einer gewissen Menge von extractiven Materien war nicht thunlich.

Ich übergehe die mikroscopischen Eigenschaften dieser Substanz, die in den cariösen Höhlungen gefunden wurde, indem ich blofs bemerke, dafs sich deutliche Fragmente des Knochens zeigten, analog den gröfseren von Knorpelsubstanz und einzelnen Eiterkörperchen, welche indefs wohl durch die im Knochen circulirenden Proteïnsubstanzen erzeugt oder zugeführt worden sind, und dafs der gröfste Theil der Masse aus einem Haufwerke unregelmäfsiger und schwer zu bezeichnender Partikeln bestand.

Was sich aber schon bei der Untersuchung der noch soliden Theile des Knochens ergab, geht auch aus dieser in noch weiterer Zersetzung begriffenen Parthie desselben hervor, dafs nämlich die Caries selbst nicht durch eine vorhergegangene chemische Veränderung seiner Hauptbestandtheile, des Knochenknorpels und der phosphorsauren Kalkerde, bedingt ist, sondern dafs sich beide selbst im Detritus noch unverändert nachweisen lassen.

Wodurch diese pathologischen Vorgänge aber nun eigentlich bedingt werden, ist freilich eine andere Frage.

Vielleicht spielt hierbei das Fett eine nicht unbedeutende Rolle, und vielleicht auch bei andern ähnlichen Vorgängen. Wenigstens ist die bedeutende Menge von Fett, die bei den meisten Knochenkrankheiten, als auch bei vielen Geschwülsten der Weichtheile gefunden wird, jedenfalls auffallend, und ich kann mich nicht vollkommen mit der Idee befreunden, dafs dasselbe blofs mechanisch in die Räume des Gewebes eingetreten seyn sollte, welche vorher durch Substanzverlust erweitert worden sind.

Ich kann bei dieser Gelegenheit nicht umhin, einer Arbeit über die Knochen Erwähnung zu thun, welche James Stark*) bekannt gemacht hat, da solche in einigen Punkten ganz abweichende Resultate ergiebt, von dem was bisher andere Beobachter gefunden haben.

Der Verfasser glaubt, dafs die Chemiker, welche früher Knochen untersucht, dieselben nicht gehörig getrocknet haben, und dafs das Fett nicht aus denselben entfernt worden sey. Was den ersten Punkt betrifft, so sagt Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie, Auflage 6. Bd. IX S. 545, dafs man bei + 120 — 125 trocknen müsse, um ein sicheres Verhältnifs von organischen und anorganischen Theilen zu bekommen, und fast alle Chemiker, welche in *neuerer* Zeit Knochen untersuchten, haben diefs nicht vernachläfsigt. So haben z. B. Marchand, Lehmann und Hünefeld 32 — 34 Knorpelsubstanz gefunden, fast dieselbe Zahl, die der Verfasser angiebt, und ich selbst habe

---

*) The Edinburgh medical and surgical Journal Nr. 163. 1845.

kaum diese Zahl erhalten und möchte als Mittel für den gesunden Knochen der Säugethiere überhaupt, etwa 31 pC. annehmen. Diefs beweifst zur Genüge, dafs bei allen diesen Analysen gehörig getrocknet worden ist.

Was den Fettgehalt der Knochen anbelangt, so hat Stark die enormen Quentitäten von 4,3 — 29,2 pC. gefunden. Wenn Jemand, der nicht selbst arbeitender Chemiker ist, sondern die von der Chemie gefundenen Resultate für einen andern Zweig der Naturwissenschaft benützen will, diese Angaben liest, so wird derselbe wahrscheinlich keinen sehr vortheilhaften Begriff erhalten von der Genauigkeit, mit welcher Leute gearbeitet haben, welche 29 pC. irgend einer Substanz ohne Weiteres übersehen haben. Denn bis jetzt hat niemand entsprechende Quantitäten Fett gefunden, als in einigen Fällen Nasse*), der menschliche Rippenknochen von mehreren Individuen untersuchte, welche aber alle an verschiedenen Krankheiten gelitten hatten; und jene Knochen können daher nicht wohl als normal betrachtet werden.

Nach einigen hundert Analysen, die ich angestellt habe, fand ich für die gesunden langen Knochen von Säugethieren im Durschschnitte etwa 1 — 2 pC. Fett, mit Ausnahme der Pferdeknochen, welche etwas mehr enthielten, für die platten und kurzen Knochen mögen sich 3, höchstens 4 pC. ergeben, *wenn sie von der spongiösen Substanz vollkommen gereinigt sind.*

Das meiste Fett, welches die eben angegebene Zahl übertrifft, habe ich bei Thieren gefunden, die Winterschlaf halten, doch überstieg diese Menge nicht 5 pC., aber dieses Fett ist nach Beendigung des Winterschlafs verschwunden. Ich fand dieses beim Dachse und beim Hamster.

Ebenso habe ich schon früher die physiologische Bedeutung

---

*) Journal für prakt. Chemie Bd. XXVII S. 274.

des Fetts der Knochen dargethan, indem ich fand, dafs auch Knochen, die kein Markfett haben, einzelne Vogelknochen z. B., dennoch im *Innern* ihres Gewebes nicht fettfrei sind, und habe ausgesprochen, dafs in jedem Knochen sich Fett findet, auch bei ganz schlecht gefütterten Thieren, und dafs mit dem Fettgehalte des ganzen Körpers überhaupt, aber auch jener der Knochen in Etwas steigt. Die Individuen aber, von welchen Stark Knochen untersuchte, müssen einer wahrhaft furchtbaren Mästung unterworfen gewesen seyn, um auf diese Weise den von ihm gefundenen Fettgehalt zu erreichen.

Ich zweifle keinen Augenblick, dafs Stark aus einer bestimmten Menge Knochen die von ihm angegebenen Fettquantitäten erhalten hat, aber ich bin eben so überzeugt, dafs er die Knochen nicht vom Markfette gereinigt hat, indem er die spongiöse Substanz der langen und die Diploe der platten Knochen zugleich mit dem compacten Theile der Knochen in Untersuchung nahm.

Das Fett, welches sich in den grofsen, mit freiem Auge vollkommen sichtbaren Zwischenräumen der spongiösen Substanz befindet, ist nichts weiter als eine Fortsetzung des Markes, welches im Mittelstücke, der Diaphyse des Knochens, in einem dickeren Strange, und nicht oder nur mit einzelnen feinen Knochenkanälchen durchzogen, befindlich ist. Es steht in unmittelbarer Verbindung mit dieser Hauptablagerung des Markes und kann eben so wenig wie sie als zum Knochen selbst gehörig gerechnet werden. Es ist von der Masse des Knochens umschlossen, nicht aber *eingeschlossen* in dessen Gewebe.

Das Markfett aber, welches zwischen dem zelligen Knochengewebe der Diploe platter und jenem der kurzen Knochen eingeschlossen ist, entspricht dem Markfett in der Hauptröhre der langen Knochen und kann eben so wenig als dem eigentlichen Knochengewebe angehörig betrachtet werden, als dieses.

Ich weifs kein Mittel, die spongiöse Substanz der Knochen vom äufserlich anhängenden Fett zu befreien, welches den Fettgehalt, der dem Gewebe selbst angehört, nicht entweder vermehren oder vermindern mufs, als mechanische Reinigung der kleinen Plättchen und Splitter dieser Substanz. Ich habe diefs nicht gethan, indem ich bei Untersuchungen solcher Parthien dieselben vorher vollkommen fettfrei machte. Aber Stark scheint diese Reinigung ebenfalls nicht vorgenommen zu haben, wie aus der Angabe seiner Versuche erhellt, obgleich er bisweilen angiebt „*ohne Mark*“, worunter er wahrscheinlich blofs jenen Theil des Markfettes versteht, der nicht mit spongiöser Substanz durchzogen ist und letzteren sammt dem anhängenden Fette als Knochen betrachtet.

So z. B. Radius des Schafs, Gelenkende und Röhre 21,7 pC. Fett, Radius eines andern Schafs, der ganze Knochen, nach Beseitigung des Markes, 13,5 pC. Würfelbein des Schafs 16,0 pC. Os digitale von Menschen 29,2 pC. etc. Auf andere Weise lassen sich seine Angaben nicht wohl erklären. Ich habe diese Bemerkung speciell defswegen beigefügt, weil andere Beobachter sowohl, als auch ich öfters den anormal grofsen Fettgehalt *pathologischer* Knochen gefunden haben, durch Stark's Angaben aber Verwirrungen in die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen gebracht werden müssen.

In Betreff des Markfettes der Vogelknochen stimme ich mit Stark's Erfahrungen vollkommen überein, und habe dieselben Beobachtungen schon früher bekannt gemacht.

Bei den Knochen der Fische differiren die von mir erhaltenen Resultate in so ferne mit denen von Stark, dafs ich durchschnittlich beim wohlgetrockneten und fettfreien Knochen weniger anorganische Substanz, als bei warmblütigen Thieren gefunden habe und dafs dieses Verhältnifs jetzt ziemlich wechselnd erscheint, während Stark weniger Abweichungen gefunden hat.

Diefs kann aber vielleicht dadurch bedingt seyn, dafs von uns beiden jedenfalls verschiedene Arten dieser Thiere untersucht worden sind. Jedenfalls aber stellen sich durch die von mir gefundenen Resultate bedeutende Unterschiede zwischen dieser ganzen Thierklasse sowohl unter sich, als auch eben dadurch gegen die warmblütigen Thiere fest, was Stark ebenfalls leugnet.

Untersuchung einiger Mergelarten;

von Dr. *E. O. F. Krocker.*

Von den verschiedenen Mitteln, welche zur Verbesserung des Bodens in der Landwirthschaft angewandt werden, gehört das unter dem Namen „Mergel“ bekannte mineralische Dungmittel zu denjenigen, dessen Nutzen zwar vielfältige Erfahrungen entschieden, über dessen Wirkungsweise sich jedoch die verschiedensten Ansichten geltend gemacht haben. Es ist diefs um so weniger auffallend, als unter Mergel zwar im Allgemeinen ein Gemenge von kohlensaurem Kalk, Thon und Sand verstanden wird, diese jedoch in den verschiedenen Mergelarten sich in den mannichfachsten Verhältnissen vorfinden, wodurch die physikalischen und chemischen Wirkungen derselben wesentlich modificirt werden müssen. Auf diese so veränderliche Zusammensetzung gründen sich auch die, je nach der vorwaltenden Menge des einen oder andern Bestandtheils wechselnden Benennungen, wie Kalk-, Thon-, Sandmergel, welche natürlich wiederum Uebergangsformen zulassen.

Gewifs sind aber die Wirkungen der Mergelarten als Dungmittel nicht allein von der Gegenwart jener drei Gemengtheile abhängig; Analysen haben immer noch Salze der Alkalien, sehr

häufig auch phosphorsauren und schwefelsauren Kalk, Bittererde- und Eisensalze nachgewiesen, ebenso sind organische stickstoffhaltige Ueberreste fast beständige Begleiter; es sind diefs gewifs Substanzen, welche je nach ihrer relativen Menge, einen wesentlichen Einflufs auf die Ernährung der Pflanzen zu äufsern im Stande sind.

Nach allen diesen Bestandtheilen mufs daher auch die Anwendung der Mergelarten beurtheilt werden, die Wahl als Dungmittel wird sowohl von der Zusammensetzung einer Mergelart, als auch von der Beschaffenheit des Bodens, für welche sie angewandt werden soll, abhängig seyn. Es ist unmöglich, ohne Kenntnifs der Zusammensetzung beider eine sichere Beurtheilung über die Nothwendigkeit des Mergelns zu erlangen, obgleich die Erfahrung durch aufmerksame Beobachtungen die zweckmäfsige Anwendung der Mergelarten, je nach der verschiedenen Bodenbeschaffenheit, festzustellen gesucht hat.

Der Zweck des *Mergelns* kann jedoch ein doppelter seyn, und nicht allein auf der Verbesserung der physikalischen Beschaffenheit des Bodens selbst, sondern auch auf Zuführung mineralischer Substanzen beruhen, welche als nothwendige Bedingungen der kräftigen Entwickelung der Kulturpflanzen, entweder in dem Boden gar nicht, oder in unzureichender Menge enthalten sind.

Rücksichtlich der physikalischen Bodenverbesserung wird ein Thonmergel am meisten den Bedürfnissen eines sandigen und leichten Bodens entsprechen, während er auf ohnehin schwerem Boden eher nachtheilig wirken kann, letztere dagegen Zuführung von sandigem Mergel verbessern wird. Der Kalkmergel wird am meisten die Erfordernisse eines kalkarmen Thonbodens befriedigen und dürfte in allen Fällen, wo überhaupt Kalkdüngung nöthig ist, ein passendes Verbesserungsmittel seyn.

Düngung mit Mergel als Ersatz für die der Ackerkrume durch die Erndten entzogenen Bestandtheile erklärt sich durch

den erwähnten Gehalt so verschiedener Bestandtheile in veränderlichen Mengen.

Unter diesen ist es auch der nie fehlende Alkaligehalt im Thon, daher auch im Thon des Mergels, welcher gewifs, als ein den Pflanzen unentbehrliches Nahrungsmittel, Berücksichtigung verdient. Sowie beim Kalken eines Thonbodens den Pflanzen durch Aufschliefsung des Thonerdesilicates lösliches Alkali zugeführt wird, so wird auch hier, besonders bei alkalischem Mergel, derselbe Effekt erreicht werden, da sich alle erforderlichen Bedingungen vereinigt finden.

Um nun den im aufgeschlossenen Zustande in verschiedenen Mergeln sich vorfindenden Alkaligehalt genau zu ermitteln, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig eine Reihe von Mergelarten sorgfältigen Analysen unterworfen, von denen ich einige mitzutheilen mir erlaube, welche über die Art der in den Mergeln selbst, durch Einwirkung der Atmosphärilien und des Kalkes, bewirkten Aufschliefsung des Thons, ein Bild zu geben im Stande sind.

Es zeigte sich in den Resultaten, dafs bei verschiedenem Gehalt an kohlensaurer Kalkerde und Thon, eine gewisse Beziehung zwischen dem Kalk- und Alkaligehalt des Mergels Statt findet, dafs je kalkreicher der Mergel, unter übrigens gleichen Umständen, sich desto mehr Alkali bereits im aufgeschlossenen löslichen Zustande vorfindet, während der Wassergehalt in den lufttrockenen Mergeln natürlich mit dem steigenden Gehalt an Thon zunimmt.

Sämmtliche, der Untersuchung unterworfenen Mergel, liefsen durch Erhitzen mit Kalkhydrat deutlich Ammoniak erkennen.

Da es von Interesse war, diesen Ammoniakgehalt genau zu ermitteln, habe ich ihn in mehreren Mergeln nach der von Varrentrapp und Will angegebenen Methode bestimmt und bei den Analysen angeführt.

Es ist gewifs, dafs der Stickstoff des Düngers in Form von

Ammoniak nur defshalb so günstige Wirkung auf unsere Kulturpflanzen ausübt, weil er von den ihnen nöthigen mineralischen Bodenbestandtheilen begleitet ist. Wird kein Ammoniak zugeführt, so schöpfen es die Pflanzen aus der Atmosphäre, doch wird auch wiederum unzweifelhaft das Wachsthum durch eine reichliche Zufuhr von Ammoniak, durch den Dünger, befördert und die Entwickelung derselben in hohem Grade beschleunigt. Defshalb ist es auch wohl denkbar, dafs bei Anwendung eines sehr stickstoffreichen Mergels dieser Stickstoffgehalt nicht ohne Wirkung seyn wird und zur Erhöhung des Fruchtertrages beitragen kann. Insofern verdient also auch dieser Bestandtheil der Mergel, bei Beurtheilung derselben, berücksichtigt zu werden.

Sowie der Gehalt an Thon und Kalk in den Mergelarten in so mannichfachen Verhältnissen sich vorfindet, eben so verschieden wurde auch die Ammoniakmenge in ihnen gefunden. Während der daran reichste Mergel 0,098 pC. enthielt, also auf zehntausend Pfund mehr als neun Pfund, waren in dem daran ärmsten nur 0,004 pC. enthalten.

Nach dem Zweck der Analyse, von den unorganischen Bestandtheilen nur diejenigen Substanzen zu bestimmen, welche schon in einem von den Pflanzen aufnehmbaren Zustand in den Mergeln enthalten waren, und besonders den Gehalt an löslichen Alkalien genau zu ermitteln, war die quantitative Bestimmung nur auf die durch schwache Säuren löslichen Verbindungen gerichtet und im Wesentlichen folgende:

Es wurden zwei Portionen Mergel, jedesmal ungefähr zehn Gramm in einem Kölbchen heifs mit Essigsäure ausgezogen, so lange ausgewaschen, bis nichts mehr aufgenommen wurde und der Rückstand, welcher gröfstentheils aus Thon bestand, nur geringe Mengen Sand und Eisenoxyd beigemengt enthielt, bei 100° getrocknet und als solcher in Rechnung gebracht.

Die essigsaure Lösung der einen Quantität Mergel wurde zur Bestimmung der Kalkerde und Bittererde verwandt, die

Lösung der zweiten Portion, nach Entfernung des Kalkes durch Ammmoniak und kohlensaures Ammoniak, abgedampft und der Rückstand geglüht. Es blieben kohlensaure Alkalien und Magnesia zurück, welche durch Wasser getrennt wurden. Das Kali wurde immer aus dem durch Platinchlorid erhaltenem Niederschlage bestimmt. Natron, Mangan, Phosphorsäure waren nur in sehr geringer Menge in den verschiedenen Mergeln enthalten. Um den Wassergehalt zu ermitteln, wurde eine neue Quantität Mergel bei 100° getrocknet, bis nach mehreren Wägungen das Gewicht constant blieb und der Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht.

I. 2,431 Grm. des fein geriebenen Mergels bei 100° getrocknet, verloren 0,0295 = 2,036 pC. Wasser.

10,211 Grm. mit Essigsäure ausgezogen, gaben 1,253 kohlensauren Kalk = 12,275 pC., und 0,131 zweibasisch phosphorsaure Magnesia = 0,975 pC. kohlensäure Magnesia.

10,32 Grm. mit Essigsäure behandelt, gaben 0,084 Kaliumplatinchlorid = 0,813 pC., welche 0,157 Kali entsprechen.

Der in Essigsäure unlösliche Rückstand wog bei 100° getrocknet 8,723 Grm. = 84,525 pC.

10,5 Grm. gaben 0,022 Chlorsilber = 0,213 pC. = 0,1106 Chlorkalium, denen 0,070 Kali entsprechen; diese von 0,157 Kali abgezogen, bleibt 0,087.

In 100 Theilen dieses Mergels waren daher enthalten:

Kohlensaure Kalkerde	12,275
Kohlensaure Bittererde . . .	0,975
Kali	0,087
Chlorkalium	0,110
Wasser	2,036
Thon, Sand und Eisenoxyd . . .	84,525
	100,008.

24,31 Grm. Mergel gaben bei Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Varrentrapp und Will 0,015 Platinsalmiak = 0,0039 pC. Stickstoff = 0,0047 Ammoniak.

II. 3,451 Grm. bei 100° getrockneter Mergel verloren an Gewicht 0,074 = 2,146 pC. Wasser.

11,433 Grm. mit Essigsäure ausgezogen, gaben 1,613 kohlensauren Kalk, welcher 14,111 pC. entspricht; Bittererde war nur in unbestimmbarer Menge vorhanden.

Der von Behandlung mit Essigsäure ungelöst gebliebene Rückstand, wog bei 100° getrocknet 9,490 Grm. = 82,830 pC.

10,581 Grm. gaben in der essigsauren Lösung nach Entfernung des kohlensauren Kalkes 0,046 Kaliumplatinchlorid = 0,082 pC. Kali.

In 100 Theilen waren enthalten :

Kohlensaurer Kalk	14,111
Kohlensaure Bittererde . . .	Spuren
Kali	0,082
Wasser	2,146
Thon, Sand und Eisenoxyd . .	82,830
	99,169.

24,575 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,025 Platinsalmiak = 0,0064 pC. Stickstoff = 0,0077 pC. Ammoniak.

III. 3,213 Grm. Mergel verloren bei 100° getrocknet 0,0678 = 2,111 pC. Wasser.

9,843 Grm. gaben in der essigsauren Lösung 1,847 kohlensauren Kalk = 18,808 pC. und 0,159 basisch phosphorsaure Magnesia = 1,228 pC. kohlensaure Magnesia.

10,413 Grm. hinterliefsen in Essigsäure unlöslichen Rückstand 7,989 = 76,827 pC.; die essigsaure Lösung gab 0,0495 Kaliumplatinchlorid = 0,092 pC. Kali.

In 100 Theilen dieses Mergels waren enthalten :

Kohlensaurer Kalk	18,808
Kohlensaure Bittererde . . .	1,228
Kali	0,092
Wasser	2,111
Thon, Sand und Eisenoxyd . .	76,827
	99,066.

Bei Bestimmung des Stickstoffgehalts gaben 21,80 Grm. Mergel 0,281 Platinsalmiak = 0,0816 pC. Stickstoff = 0,0988 pC. Ammoniak.

IV. 4,288 Grm. dieses Mergels verloren bei 100° getrocknet, 0,056 = 1,311 pC. Wasser.

10,51 Grm. mit Essigsäure ausgezogen, gaben 2,128 Grm. = 20,246 pC. kohlensauren Kalk und 0,444 zweibasisch phosphorsaure Bittererde = 3,211 pC. kohlensaure Bittererde.

8,525 Grm. gaben in der essigsauren Lösung 0,04 Kaliumplatinchlorid = 0,091 pC. Kali; der in Essigsäure unlösliche Rückstand wog 6,336 Grm. = 74,325 pC.

100 Theile Mergel enthielten daher:

Kohlensauren Kalk	20,246
Kohlensaure Magnesia	3,211
Kali	0,091
Wasser	1,311
Thon, Sand und Eisenoxyd . . .	74,325
	99,184.

25,31 Grm. gaben bei Bestimmung des Stickstoffgehalts 0,253 Platinsalmiak = 0,0634 pC. Stickstoff = 0,0768 pC. Ammoniak.

V. 2,913 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0,056 = 1,934 pC. Wasser.

10,863 Grm. gaben, mit Essigsäure behandelt, 2,734 kohlensauren Kalk = 25,176 pC. und 0,318 basisch phosphorsaure Bittererde = 2,223 pC. kohlensaure Bittererde.

10 Grm. liefern in Essigsäure unlöslichen Rückstand 6,957

= 69,570 pC. und gaben in der essigsauren Lösung 0,054 Kaliumplatinchlorid = 0,105 pC. Kali.

In 100 Theilen dieses Mergels waren enthalten :

Kohlensaurer Kalk	25,176
Kohlensaure Magnesia . . .	2,223
Kali	0,105
Wasser	1,934
Thon, Sand und Eisenoxyd . .	69,570
	99,008.

Bei Bestimmung des Stickstoffs gaben 25,15 Grm. 0,241 Platinsalmiak = 0,0608 pC. Stickstoff = 0,0736 pC. Ammoniak.

VI. 3,66 Grm. verloren bei 100° getrocknet, 0,055 = 1,520 pC. Wasser.

8,55 Grm. gaben in der essigsauren Lösung 2,748 = 32,143 pC. kohlensauren Kalk und 0,1739 zweibasisch phosphorsaure Magnesia = 1,544 pC. kohlensaure Magnesia.

10,5 Grm. ebenfalls mit Essigsäure ausgezogen, gaben in der Lösung 0,0548 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,101 pC. Kali; der unlösliche Rückstand wog 6,742 = 64,214 pC.

100 Theile dieses Mergels enthielten :

Kohlensauren Kalk	32,143
Kohlensaure Magnesia	1,544
Kali	0,101
Wasser	1,520
Thon, Sand und Eisenoxyd . .	64,214
	99,522.

17,345 Grm. Mergel gaben, bei Bestimmung des Stickstoffgehaltes, 0,216 Grm. Platinsalmiak = 0,0789 pC. Stickstoff = 0,0955 pC. Ammoniak.

VII. 4,63 Grm. verloren, bei 100° getrocknet, 0,072 = 1,555 pC. Wasser.

10,46 Grm. gaben, mit Essigsaure behandelt, 3,772 = 36,060

pC. kohlensauren Kalk und 0,152 basisch. phosphorsaure Magnesia = 1,106 pC. kohlensaure Magnesia.

10 Grm. liefsen in Essigsäure unlöslichen Rückstand 6,0065 = 60,065 pC. und gaben in der essigsauren Lösung 0,084 Kaliumplatinchlorid = 0,163 pC. Kali.

In 100 Theilen waren daher enthalten :

Kohlensaurer Kalk	36,066
Kohlensaure Magnesia	1,106
Kali	0,163
Wasser	1,555
Thon, Sand und Eisenoxyd . .	60,065
	98,955.

23,2 Grm. gaben bei Bestimmung des Stickstoffs 0,175 Platinsalmiak = 0,0478 pC. Stickstoff = 0,0579 pC. Ammoniak.

100 Theile dieser Mergelarten enthalten :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlensauren Kalk .	12,275	14,111	18,806	20,246	25,176	32,143	36,066
Kohlensaure Bittererde	0,975	Spurn.	1,228	3,211	2,223	1,544	1,106
Kali	0,087	0,082	0,092	0,091	0,105	0,101	0,163
Wasser	2,036	2,146	2,111	1,311	1,934	1,520	1,555
Thon, Sand u. Eisenoxyd	84,525	82,830	76,827	74,325	69,570	64,214	60,065
Ammoniak	0,0047	0,0077	0,0988	0,0768	0,0736	0,0955	0,0579

Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali;

von *Rud. Böttger.*

Im LXXXIX. Bande des Buchner'schen Repertoriums für die Pharmacie, befindet sich auf S. 351 ein mit Kll. unterzeichneter Aufsatz, worin das pharmaceutische und ärztliche Publikum

auf eine bequeme Methode, Chlorwasser in kurzer Zeit zu bereiten, aufmerksam gemacht wird, der, meines Erachtens, vor ihrer Publication von Seiten des Verfassers eine um so sorgfältigere experimentelle Prüfung hätte vorangehen sollen, als es sich hier um die Empfehlung eines Arzneimittels handelt, welches gröfstentheils nur zu innerlichem Gebrauche bestimmt ist. Gesetzt, eine nähere Prüfung, die gewifs ohne besondere Schwierigkeiten durchzuführen gewesen wäre, hätte ergeben, dafs das nach dieser Methode bereitete Chlorwasser nicht rein, sondern einen Stoff beigemischt enthalte (was hier wirklich der Fall ist), dessen Eigenschaften und sonstige Wirkungen in therapeutischer Hinsicht noch gänzlich unbekannt, in manchen Fällen vielleicht gar lebensgefährlich wären, würde es da nicht ganz unverantwortlich gewesen seyn, einer solchen, wenn auch scheinbar noch so bequemen Methode, das Wort zu reden? Ich warne das gesammte ärztliche und pharmaceutische Publikum vor dieser neuen Bereitungsweise des Chlorwassers, um so mehr, als solche, namentlich unter Mitanwendung von Wärme, behufs einer etwaigen Beschleunigung der Operation, selbst für den Arbeiter bisweilen nicht ganz ohne Gefahr ablaufen kann. In jenem Aufsatze wird nämlich empfohlen, man solle in einem gewöhnlichen Medicinglase 1 Theil chlorsaures Kali mit $7\frac{1}{2}$ Theilen Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht überschütten, das Glas mit einem Kork, durch den eine zweischenklige Glasröhre führt, schnell verschliefsen und das bei gewöhnlicher Temperatur sich sogleich entwickelnde Gas direkt in Wasser von + 12° R. einleiten. Da die Gasentwickelung hier bei so niedriger Temperatur vor sich gehe, so habe man nicht zu besorgen, dafs aus dem Entwickelungsgefäfse Chlorwasserstoffsäure in's vorgeschlagene Wasser mit werde übergeführt werden. Nachdem der Verfasser nun noch in jenem Aufsatze den inneren Vorgang des Processes durch eine chemische Formel anschaulich zu machen sucht, schliefst er mit den Worten: „Stellt man in ein Krankenzimmer

ein Gläschen mit sehr verdünnter Salzsäure und bringt einige Gran chlorsaures Kali hinzu, so hat man eine lange anhaltende Quelle des reinsten Chlors.“ (?) —

Meinen Erfahrungen zu Folge bildet sich im Allgemeinen bei dem Aufeinanderwirken von Chlorwasserstoffsäure und Chlorsäure, oder von Salzsäure und irgend einem chlorsauren Salze, niemals blos Chlor und Wasser, sondern *ohne alle Ausnahme chlorige Säure* ($Cl\ O_3$), *Chlor* und *Wasser*, und zwar in einem constanten Verhältnisse, wenn sowohl die Concentration der Salzsäure, wie die Temperatur, bei welcher der Procefs eingeleitet wurde, genau dieselbe bleibt. Bedient man sich zur Zerlegung des chlorsauren Kalis, bei einer Lufttemperatur von + 12° R. einer Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht und genau der von dem Verfasser jenes Aufsatzes angegebenen Mengenverhältnisse, so gewinnt man ein Gasgemenge, welches nahezu aus 2 Raumtheilen Chlor und 1 Raumtheile gasförmiger chloriger Säure ($Cl\ O_3$) besteht; erhitzt man aber das die Chlorwasserstoffsäure und das chlorsaure Kali enthaltende Entwickelungsgefäfs (unter Mitanwendung sichernder Schutzmittel, indem hierbei nicht selten das Gasgemenge unter starker Explosion sich zersetzt) in einem Wasser- oder Sandbade bis auf + 80° R., so ist verhältnifsmäfsig etwas weniger Chlor, dagegen mehr chlorige Säure nachweisbar *).

*) Man prüft diefs am besten, wenn man sich als Sperrflüssigkeit einer concentrirten Quecksilberchloridlösung bedient, der man nach gehörig erfolgter Gasabsorption einen Ueberschufs von frisch gefälltem Quecksilberchlorür zusetzt, und nun den mit Gas gefüllten Glascylinder etwa ½ Stunde in dieser Flüssigkeit stehen läfst; das Chlor, nach und nach verschwindend, verwandelt den Calomel in Sublimat, während die chlorige Säure sich zu Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid völlig indifferent verhält. Das Chlor ist auch dadurch noch leicht von dem chlorigsauren Gase zu unterscheiden, dafs es nach dem Schütteln mit einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure seine Eigenschaft, schwefelsaure Indiglösung zu entfärben, gänzlich einbüfst, während bei gleicher Behandlung das chlorigsaure Gas diese Eigenschaft nicht verliert.

Wendet man bei der Operation keine äufsere Wärme an und leitet bei einer Lufttemperatur von + 16° R. das sich entwickelnde Gas fortwährend durch eine bis auf 0° abgekühlte trockne Kugelröhre, so condensirt sich hier in einiger Zeit Chlorhydrat und eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, in der, nachdem sie mit etwas Wasser versetzt und bis zu ihrer gänzlichen Entfärbung und Geruchzerstörung anhaltend mit Quecksilber geschüttelt wird, sich nachher ganz deutlich Spuren von Salzsäure nachweisen lassen. Hieraus folgt, dafs ein unter ähnlichen Umständen bereitetes Chlorwasser nicht nur nicht frei von chloriger Säure, sondern überdem noch Chlorwasserstoffsäure enthält, mithin gänzlich für medicinische Zwecke zu verwerfen ist.

Leitet man das bei + 80° R. aus 1 Gewichtstheile chlorsaurem Kali und 4 Gewichtstheilen Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht sich entwickelnde *sehr stark gelb gefärbte* Gas so lange direct in eine grofse, mit einer 1 — 1½ Zoll weiten Mündung versehene trockene Glasflasche (deren Rauminhalt ungefähr dem von vier gewöhnlichen Weinflaschen gleich kommt), bis die Flasche ganz damit gefüllt ist, verschliefst dann die Flasche ganz mit einem eingefetteten Glaspfropf und wartet ab, bis die gleichzeitig mit übergerissenen Wasser- und Salzsäuredämpfe sich niedergeschlagen haben, und senkt dann, indem man den Hals der Flasche etwas von sich abgewandt hält, einen kleinen, mit einem langen Stiel versehenen eisernen Löffel, in welchen man ein erbsengrofses Stück wohl abgetrockneten *Phosphors* legt, bis in die Mitte der Flasche, so erfolgt, unter *partieller Entfärbung* des Gases, augenblicklich eine mäfsig starke (*völlig gefahrlose*) Explosion, eine Erscheinung, die auch eintritt, wenn man sich hierzu statt des Phosphors, trockner *Schwefelblumen* oder fein gepulverten *Arseniks* bedient, obwohl bei Anwendung dieser letztgenannten Stoffe die Explosion immer erst nach einer etwas *längeren* Zeitdauer einzutreten pflegt. Bringt man nach erfolgter Explosion,

also nach Zerstörung der chlorigen Säure, eine spiralförmig gebogene, dünne messingene Klaviersaite, deren unteres Ende man locker mit *ächtem Blattgolde* umgiebt, in das rückständige Gas, so sieht man das Blattgold sich entzünden und den Messingdraht langsam, unter Ausstofsung einer grofsen Menge Dämpfe, verbrennen, was niemals der Fall ist, wenn dem Gase noch chlorige Säure beigemischt ist. Aus diesem Grunde gelingt es denn auch nicht, fein gepulvertes Antimon, oder ein anderes fein gepulvertes Metall, in dem ursprünglichen Gasgemenge zum Glühen zu bringen.

Da ich in Vorstehendem nachgewiesen zu haben glaube, dafs bei der Aufeinanderwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, nicht blofs Chlor, sondern auch chlorige Säure (ein Gemisch, welches von Davy bekanntlich früherhin für eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Chlors gehalten wurde, die er mit dem Namen Euchlorine oder Chloroxydul belegte) sich bildet, eine Säure, von der wir mit Bestimmtheit wissen, dafs sie im reinen Zustande, beim Contacte mit Phosphor, Selen, Schwefel und Arsenik augenblicklich explodirt und jene Stoffe meistens entzündet, während der unterchlorigen Säure (Cl O), der Unterchlorsäure (Cl O_4), der Chlorsäure (Cl O_5) und Ueberchlorsäure (Cl O_7) diese Eigenschaften abgehen, so schien es mir wünschenswerth, zu versuchen, ob das Verhalten der Salzsäure zu chlorsaurem Kali nicht vielleicht auch geeigneter seyn möchte, als das der concentrirten Schwefelsäure zu chlorsaurem Kali, um auf eine leichte, recht anschauliche und völlig gefahrlose Weise, die momentane Bildung der chlorigen Säure überhaupt, so wie deren charakteristische Eigenschaften insbesondere, in einem Collegienversuche darzuthun. Diefs läfst sich auf folgende einfache Weise sehr leicht in Ausführung bringen. Man überschütte in einem etwas hohen Champagnerglase ½ Loth fein gepulvertes chlorsaures Kali mit 2 Loth Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht;

augenblicklich sieht man das Gemisch sich intensiv gelb färben und in wenig Minuten eine sehr lebhafte Gasentwickelung entstehen. Wirft man jetzt 6 — 8 nadelknopfgrofse Stückchen Phosphor zu dem Gemisch, so erfolgt auf der Stelle eine *(völlig gefahrlose)* äufserst glänzende Verbrennung des Phosphors innerhalb der Flüssigkeit, die weit ruhiger von statten geht, als wenn man sich zu diesem Versuche statt der Salzsäure einer concentrirten Schwefelsäure bedient, welche letztere bekanntlich, nachdem das Salz mit Wasser zuvor überschüttet worden, mittelst einer Pipette nur *tropfenweis* hinzugeschüttet werden darf.

Was den inneren Vorgang des Processes bei der Aufeinanderwirkung der Salzsäure und des chlorsauren Kalis betrifft, so dürfte derselbe, meiner unvorgreiflichen Ansicht nach, wohl durch folgende Formel am einfachsten zu erklären seyn: aus $KO + Cl\,O_5 + 3\,Cl\,H$ entsteht $K\,Cl + Cl\,O_3 + 2\,Cl + 3\,HO$.

Berichtigung einer Angabe über chromsaures Zinkoxyd und Kupferoxyd;

von *Hermann Kopp.*

Vor einigen Jahren, als man die nach Fritzsche's Methode dargestellte Chromsäure noch für reiner hielt, als sie wirklich ist, stellte ich mit solcher Säure mehrere Salze dar, um ihr specifisches Gewicht kennen zu lernen; diese Säure gab mir mit Kupferoxyd und Zinkoxyd grüne und topasgelbe Krystalle, für welche ich *) Bestimmungen des Wassergehalts und der Dichtigkeit, als für chromsaures Kupferoxyd und chromsaures Zinkoxyd gültig mittheilte.

*) Diese Annal. Bd. XLII S. 89.

L. Gmelin*) gab an, das Kupfersalz nicht erhalten zu haben; von mehreren Chemikern erfuhr ich, dafs sie nur bei Anwendung schwefelsäurehaltiger Chromsäure solche Krystalle von Kupfersalz und von Zinksalz erhielten, welche im Wesentlichen aus schwefelsaurem Salz bestanden.

Ich habe meine früheren Versuche wiederholt. Chromsäure, nach Waringtons Methode bereitet, die noch etwas schwefelsäurehaltig war, wurde mit Kupferoxyd gesättigt, filtrirt und das Filtrat unter der Luftpumpe abgedunstet. Die Porcellanschale, worin sich die Flüssigkeit befand, überzog sich mit einer rothbraunen Substanz; es bildeten sich aufserdem einige grüne Krystalle, von der Form des Kupfervitriols. Ihre Auflösung zeigte die Reactionen der Chromsäure, aber bei Bestimmung derselben (durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wägen des bei dem Glühen des Präcipitats zurückbleibenden Chromoxyds) ergaben sich nur 2,7 pC. Chromsäure, während in $CuO, CrO_3 + 5\,HO$ 38,1 pC. Chromsäure enthalten seyn müfsten. Die Mutterlauge setzte noch eben solche Krystalle ab, welche 1,8 pC. Chromsäure enthielten.

Dieselbe Chromsäure, ebenso mit kohlensaurem Zinkoxyd behandelt, bedeckte die Porcellanschale, in welcher die Flüssigkeit abdunstete, mit einer rothgelben Substanz; es bildeten sich sehr satt gefärbte topasgelbe Krystalle, von der Form des Zinkvitriols, deren Auflösung die Reactionen der Chromsäure zeigte und welche 3,5 pC. Chromsäure enthielten, statt 33,6, welche die Formel : $ZnO, CrO_3 + 7\,HO$ verlangt. Die Mutterlauge setzte noch eben solche Krystalle ab, welche 6,6 pC. Chromsäure enthielten, doch konnte diese Bestimmung nur mit einer kleinen Menge von Salz vorgenommen werden.

Der Wassergehalt von $CuO, CrO_3 + 5\,HO$ und $CuO, SO_3 + 5\,HO$ ist nahe derselbe, 32,9 und 36 pC.; ich hatte für das

*) Handbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. III S. 439.

a. a. O. untersuchte Kupfersalz 33,5 pC. Wasser gefunden, und das specifische Gewicht 2,262, welches mit dem des Kupfervitriols (2,274 nach meiner Bestimmung) übereinstimmt.

Ebenso ist der Wassergehalt von ZnO, CrO_3 + 7 HO und ZnO, SO_3 + 7 HO nahe derselbe, 40,5 und 44,0 pC. Ich hatte für das untersuchte Zinksalz 41,6 — 42,8 pC. Wasser gefunden und das specifische Gewicht 2,096, welches mit dem des Zinkvitriols (2,036 nach Mohs) nahe übereinstimmt.

In den Salzen, die ich also irrthümlich für chromsaure Salze gehalten habe, scheint jedoch chromsaures Kupfer und chromsaures Zink von den angegebenen Formeln (CuO, CrO_3 + 5 HO und ZnO, CrO_3 + 7 HO) mit vielem schwefelsaurem Salz gemischt zu seyn. Dafs das Chrom in diesen Formen in jenen krystallisirten Salzen enthalten sey, scheint die vollkommene Klarheit der Krystalle und die Reactionen ihrer Lösung, welche Chromsäure nachweisen, darzuthun.

Lettre adressée à Monsieur le Baron Liebig,

Professeur à l'Université de Giessen (Grand-Duché de Hesse);

par *MM. Laurent et Gerhardt.*

Paris et Montpellier, le 26 janvier 1846.

Monsieur le Baron,

Vous venez de publier contre nous une brochure dans laquelle vous attaquez nos travaux de la manière la plus injurieuse.

Vous êtes libre de les trouver mauvais, vous êtes libre aussi de nous attaquer dans un style dont rougirait tout homme bien élevé; vous êtes seul responsable de vos expressions.

Mais vous n'avez pas le droit de venir nous calomnier; vous n'avez pas le droit de nous appeler *faussaires*, *voleurs de grand chemin*, et de dire à la face du monde que, pour renverser vos théories, pour mettre en lumière vos erreurs, nous aurions trompé l'Académie des Sciences, en lui présentant, le 22 septembre dernier, des expériences qui n'existent pas, que nous n'avons jamais faites.

Si vous étiez Français, Monsieur le Baron, nous pourrions vous demander raison de ces calomnies devant les tribunaux, car ces expériences ont été faites, soit à Paris, au laboratoire de M. Pelouze, la plupart du temps en présence de M. Pelouze ou de ses élèves, et sur des produits donnés par M. Pelouze; soit à Montpellier, au laboratoire de la Faculté des Sciences, en partie sur un produit donné aussi par M. Pelouze, en partie sur des produits préparés à ce dernier laboratoire, et montrés à plusieurs personnes, entre autres au Doyen de la Faculté.

Ceci donne la mesure de la valeur de vos autres assertions.

Puisque votre qualité d'étranger vous assure l'impunité, nous n'avons pas d'autre recours contre vous que d'en appeler à l'opinion publique. Veuillez donc avoir la bonté, Monsieur le Baron, de faire droit à notre réclamation en rétractant vos paroles, et agréez nos salutations empressées.

Aug. Laurent,
Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Ch. Gerhardt,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Ich halte es für angemessen, den obigen Brief, von dem die Verfasser unter andern 6 Exemplare an die hiesige Clubgesellschaft zum Auflegen in das Lesezimmer gesandt haben, mit einigen Bemerkungen zu begleiten.

Man wird sogleich bemerken, dafs die Verfasser des Briefes nur ein Factum meines Aufsatzes über Hrn. Gerhardt und

sein Verhältnifs zur organischen Chemie zu widerlegen sich bemühen; sie suchen nämlich durch Zeugen darzuthun, dafs die Angaben, die sie in ihrem Briefe vom 22. September vorigen Jahrs der Akademie mitgetheilt haben, Resultate wirklich angestellter Versuche sind; für diese Angaben hat Hr. Laurent durch Hinzufügung seines Namens die Verantwortlichkeit mit übernommen, und ich glaube mich nicht zu täuschen, dafs die Reclamation nur seine Rechtfertigung zum Zwecke hat.

Die in der Mittheilung vom 22. September 1845 enthaltenen Angaben sind aber buchstäblich mit der von Hrn. Gerhardt im Januar 1844 (Comptes rendus S. 158), also vor zwei Jahren der Akademie übergebenen Note übereinstimmend, sie sind ganz die nämlichen, die er im Januar 1845, (Comptes rendus mensuels par Gerhardt p. 27) aufrecht zu halten sucht, wo er erklärt, dafs ihm, sowie zwei sehr bekannten Chemikern, die Darstellung des Mellonkaliums nicht gelungen sey. Es kann wohl kein Zweifel darüber herrschen, dafs die Formeln, die Hr. Gerhardt im Juli 1844 und im Januar 1845 für die Zusammensetzung der Mellonverbindungen giebt, nur seine individuellen Ansichten ausdrücken und keineswegs Resultate von darüber angestellten Versuchen sind und die völlige Uebereinstimmung der Angaben vom 22. September 1845 mit den früheren, schien jeden Zweifel über den gleichen Ursprung zurückzuweisen.

Der Inhalt der Note vom 22. September, an welcher Hr. Laurent durch seinen Namen Theil hat, dreht sich um die Widerlegung zweier Hauptpunkte. Ich soll nämlich behauptet haben, dafs :

1) Mellonkalium erzeugt wird, wenn man Mellon in Kali auflöst;

2) dafs die Mellonwasserstoffsäure in der Hitze in Mellon und Wasserstoff zerfällt; beides ist nach den Ansichten, die sich die Herren Gerhardt und Laurent über die Zusammensetzung der Mellonverbindungen gemacht haben, nicht möglich. Diese

beiden Angaben werden in ihrer Note wiederlegt, und die Academie wird von dem Irrthum, den ich begangen habe, in Kenntnifs gesetzt. „Es ist unmöglich, sagen die Herren G. und L., „hiernach die Bildung des Mellonkaliums aus Mellon mit Kali zu „begreifen, wir haben überdiefs kein Beispiel einer so seltsamen „Reaction, wie sie die Mellonwasserstoffsäure in der Wärme „darbietet."

Wenn ich nun behauptete, dafs die Akademie von den Herren G. und L. hintergangen worden ist, so glaube ich dazu ein unbestreitbares Recht zu haben, da die Angaben, die sie mir unterlegen, falsch und von mir Niemals gemacht worden sind. Ich habe also nicht behauptet, dafs das Mellonkalium durch Auflösung von Mellon in Kali dargestellt werden kann, ich habe ganz im Gegentheil gezeigt (Ann. de chimie et de phys. p. 55) und weitläuftig beschrieben, dafs sich unter diesen Umständen ein stark alkalisch reagirendes Salz bilde, dessen Säure im Silbersalz 1,11 pC. Wasserstoff und 22,18 pC. Sauerstoff enthalte.

Ich habe Niemals angegeben noch behauptet, dafs sich die sogenannte Mellonwasserstoffsäure in der Hitze in Mellon und Wasserstoff zerlege.

Die Angaben der HH. G. u. L. konnten demnach keinen anderen Zweck haben, als die Academie in ihrem Urtheil irre zu führen.

Ich sage, sie konnten keinen andern Zweck haben, weil ich mit einer Langmuth, die wohl schwerlich ein anderer Chemiker gehabt haben würde, ihren Irrthum ein Jahr vorher, wiewohl ganz ohne Erfolg, zu berichtigen versucht hatte.

Nachdem ich im Januar 1844 die Note des Hrn. Gerhardt an die Akademie, worin diese Behauptungen zum erstenmale vorkamen, gelesen hatte, nahm ich mir vor, meine Arbeit über Mellon und die Mellonverbindungen zu wiederholen. Diese Untersuchung hatte ihre grofsen Schwierigkeiten und es kostete mich eine dreimonatliche Arbeit, um eine gute Methode der Darstellung des Mellonkaliums aufzufinden und um die Zusam-

mensetzung der Mellonverbindungen festzusetzen. Von einer Theorie oder theoretischen Speculationen war in meiner Arbeit (diese Annal. Bd. L S. 338) keine Rede, sie besteht aus einer Reihe von Zahlenresultaten. Welche Gesinnungen ich damals hatte, wird man am besten aus dieser Abhandlung selbst entnehmen, wo ich Seite 344 sagte: „Wenn ich vor der Beschrei„bung meiner Versuche über die Arbeiten und Resultate anderer „(Völkel's und Gerhardt's), welche gegen die Existenz des „Mellons für sich oder gegen seine Natur als zusammengesetztes „Radical, nicht mehr sage, als dafs ich sie gelesen habe, so „geschieht diefs, weil ich glaube, dafs sie in dem folgenden „ihre Erledigung finden werden."

Diese Erinnerung, welche jedem Unbefangenen als Beweis dienen dürfte, dafs ich eine Vermittelung auf die schonendste Weise versucht habe und einen Streit vermeiden wollte, verfehlte ihren Zweck. Auch nachdem einige Monate darauf eine widersinnige und der Wahrheit ganz zuwiderlaufende Interpretation meiner Versuche von Seiten des Hrn. Gerhardt in seinen Comptes rendus mensuels erschien (Januar 1845), hielt ich mich zurück, allein als im September desselben Jahrs die nämlichen Erfindungen und falschen Angaben auf's Neue in dem Kreis der Academie auftauchten und in der ursprünglichen Form zur Sprache gebracht wurden, so war kein Zweifel über die Absicht und den Zweck dieser Angriffe mehr möglich, und Niemand wird es mir verdenken, wenn ich mich mit der ganzen Indignation, die ein solches Verfahren einflöfsen mufs, darüber aussprach.

Die Beweise, dafs sie über die Mellonverbindungen gearbeitet haben, welche die Herren G. und L. in ihrem Briefe an mich erwähnen, sind in sich selbst nichtig und werthlos, weil sie nicht darthun, dafs sie wirklich Mellonverbindungen analysirten. Ich will nicht daran zweifeln, dafs sie Analysen von Materien in dem Laboratorium des Hrn. Pelouze angestellt

haben, die sie für Mellonkalium hielten, allein wer möchte eine solche Arbeit mit dem Namen einer Untersuchung belegen und ihr irgend eine Beweiskraft beimessen, sowie sie es gethan haben. Es sind jetzt seit dem 22. September 1845 fünf Monate vergangen; und keiner von diesen beiden Chemikern hat irgend ein Zahlenresultat über ihre Analysen publicirt, was es den Chemikern möglich machen konnte, die Richtigkeit ihrer Angaben zu beurtheilen.. Sind diefs nicht Gründe genug, zu glauben, dafs die Angaben vom 22. September 1845 auf derselben Basis beruhen, wie die zwei vorhergehenden, die buchstäblich mit denselben übereinstimmen und sich nicht auf Versuche und Analysen stützen, für welche nicht reclamirt wird?!

Nichts ist freilich bequemer, als diese Art von Widerlegungen durch Analysen von Substanzen, die sie im Nothfalle eben so gut und vielleicht noch viel besser aus der trefflichen Fabrik chemischer Producte, die den ehrenwerthen Namen des Hrn. Robiquet trägt, hätten kaufen können. Es kömmt bei mir häufig vor, dafs meine Assistenten Verbrennungen organischer Substanzen für mich machen, weil die Zeit, die ich für den Unterricht in meinem Laboratorium zu verwenden habe, viel zu kostbar ist, als dafs ich sie an Operationen wenden dürfte, mit denen meine Assistenten auf das vollkommenste vertraut sind; aber im Traume würde es mir nicht einfallen, auf eine Analyse den allergeringsten Werth zu legen und zu publiciren, zu welcher das Material mit meinen eignen Händen nicht dargestellt worden ist. Zu diesen Darstellungen gehört eine Summe von Erfahrungen und ein Aufwand von Zeit, der den Zeitverbrauch für eine Analyse oft hundertfach übersteigt. So habe ich, um nur ein Beispiel anzuführen, lediglich um eine sichere Methode der Darstellung des Glycocolls (Leimzucker) aufzufinden, und um im Stande zu seyn, eine der für die Thierchemie wichtigsten Thatsachen die von Dessaignes beschriebene Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll

zu constatiren (eine Angabe, die vollkommen richtig ist), eine Reihe von Versuchen nöthig gehabt, die mich sechs Wochen unausgesetzt beschäftigten. Wie kann man mit den Schwierigkeiten einer solchen Aufgabe die Ausführung einer organischen Analyse vergleichen! Ist aber die Methode einmal gefunden, so sind eine Menge junger Chemiker geschickt und erfahren genug, um die Arbeit zu beendigen, die für sie zu einem Mittel des Unterrichts wird.

Ich wiederhole es, dafs ich es niemals der Mühe werth gehalten haben würde, die Art und Weise, wie Hr. Gerhardt die Arbeiten ausländischer Chemiker verstümmelt und zu seinem Nutzen ausbeutet, öffentlich zur Sprache zu bringen, wenn er sich nicht das Vertrauen der Herausgeber eines der besten französischen Journale zu erwerben gewufst und sie veranlafst hätte, seine falschen, lügenhaften und gewissenlosen Angaben in einem grofsen Kreise zu verbreiten. Wenn die Herausgeber dieses Journals sich z. B. die Mühe geben wollten, den Auszug aus der Arbeit der HH. Merklein und Wöhler über die Bezoarsäure, den Hr. Gerhardt in dem neuesten Hefte des Journal de Pharmacie gegeben hat, mit der Originalabhandlung zu vergleichen, so würden sie wohl für immer abgeschreckt werden, die Ansichten des Hrn. Gerhardt zu den ihrigen zu machen, sowie sie es gethan haben, indem sie die Comptes rendus des Hrn. Gerhardt ihrem Journale von jetzt an einverleibten. Alles was Wöhler über das Mangelhafte der Kenntnifs der Glaucomelansäure anführt, wird von Hrn. Gerhardt als seine Idee, als sein kritischer Ausspruch dargestellt, so dafs der Leser dieses Auszugs verleitet werden kann, die Verfasser für stümperhafte Anfänger zu halten.

Ein anderer Kunstgriff des Hrn. G. ist, dafs er, wie in der genannten Arbeit alles verschweigt, was Wöhler über den evidenten Zusammenhang der Bezoarsäure, Gallus- und Gerbsäure gesagt hat, statt dessen aber die Reactionen beschreibt, die W. als Belege seiner Schlüsse giebt und hinzufügt: „Ich prophezeie, dafs hierbei eine Verwandlung der Bezoarsäure in Gallussäure Statt gefunden hat.“ Es ist diefs die wohlfeilste Manier, zu dem Ruf eines Propheten zu gelangen und sich Prioritäten von Entdeckungen zu sichern.

In keinem Lande der Welt würde ein solches Verfahren Duldung finden.

J. L.

Druck der C. Lichtenberger'schen Buchdruckerei (W. Keller) in Giefsen.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LVIII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXXV.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LVIII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

Inhaltsanzeige des LVIII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Beiträge zur Atomentheorie; von Paul Einbrodt	1
Notiz über die Zusammensetzung des Harnoxyds; von Demselben	15
Bemerkungen zu obiger Notiz; von B. Unger	18
Ueber Achillein und Achilleasäure, neue, in der Schafgarbe (Achillea Millefolium L.) entdeckte wesentliche organische Bestandtheile; von Bartolommeo Zanon	21
Notiz über die flüchtigen Oele mehrerer Cruciferen; von F. Plefs .	36
Notiz über das Monardaöl; von A. E. Arppe aus Finnland . . .	41
Ueber das Verhalten der organischen Basen gegen doppelt kohlensaure Alkalien bei Gegenwart der Weinsäure; von C. Oppermann .	47
Untersuchungen über die Säuren des Phosphors; von A. Wurtz . .	49
Ueber die medicinische Wirkung des Leberthrans und deren Ursachen; von Prof. Dr. F. Knapp	84
Ueber die düngende Kraft der Schwämme, nach einem von der Natur gelieferten Experimente; von Prof. Dr. Schlofsberger. . .	90
Vorläufige Notiz über einige aus dem sogenannten Casein erhaltenen Substanzen; von Demselben	92

Seite

Ueber die Zusammensetzung des Fibrins; von Demselben . . . 95
Ueber die angebliche Eigenschaft der Galle, den Zucker in Fett überzuführen; von Dr. J. Schiel 96
Harnstoff im Fruchtwasser; von Fr. Wöhler 98
Ueber natürlich vorkommende phosphorsaure Ammoniaktalkerde; von G. L. Ulex 99
Ueber eine angebliche Darstellung von Cyangas; von N. Harzen-Müller 102 104
Untersuchung einer antiken Bronze; von F. Knapp . . . . . .
Briefliche Mittheilung, Wein und Bier betreffend; von A. Buchner 107
Ueber den Zusammenhang der Temperaturveränderungen der Atmosphäre und der oberen Erdschichten mit der Entwickelung der Pflanzen; von Dove 117

Zweites Heft.

Ueber die Proteïntheorie; von Laskowski 129
Ueber den Werth verschiedener vegetabilischer Nahrungsmittel, hergeleitet aus ihrem Stickstoffgehalt; von E. N. Horsford . . 166
Bestimmung des Stärkmehlgehaltes in vegetabilischen Nahrungsmitteln; von Dr. Krocker 212
Beleuchtung einer Untersuchung von Laurent und Gerhardt über die Mellonverbindungen; von Justus Liebig 227
Ueber die Zersetzbarkeit des Schwefelcyanbleis und Kupfers durch Schwefelwasserstoff; von Alex. J. Jamieson 264
Darstellung der Harnsäure aus Guano; von Dr. A. Bensch . . . 266
Reinigung der Hippursäure; von Demselben 267

Drittes Heft.

Seite

Ueber eine neue, der Pikrinsäure nahestehende Säure; von Rudolph Böttger und Heinrich Will 273

Bestimmung des Schwefels in den Schwefel- und Stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Pflanzen- und Thierorganismus; von Dr. E. Röling 301

Schwefelgehalt des Caseïns; von Dr. med. Walther 315

Schwefelbestimmung einiger organischer Körper; von Fr. Verdeil. 317

Ueber Hippursäure, Benzoësäure und Leimzucker; von Dessaignes 322

Untersuchung über die Zusammensetzung des Gases, welches das Meerwasser in verschiedenen Tageszeiten enthält; von B. Lewy . 326

Der chemische Procefs der Respiration; von Justus Liebig . . . 335

Ueber die Zusammensetzung und die medicinische Wirksamkeit des Chinoidins; von Demselben 348

Ueber das rothe und gelbe Pigment des Saflors; von A. Schlieper 357

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsäure, v. Demselb. 375

Ueber den Schwefelgehalt des Leims; von Demselben 378

Der Ammoniakgehalt der Ackererde; von Dr. Krocker 381

Analyse der Asche von Spinacea oleracea; von Saalmüller . . 389

Analyse der Aschen von Lolium perenne und von Scirpus lacustris; von Fleitmann 389

Analyse der Asche des Klee's (Trifolium pratense); v. E. N. Horsford 391

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LVIII. Bandes erstes Heft.

Beiträge zur Atomentheorie;

von *Paul Einbrodt.*

Bestimmung a priori des specifischen Gewichts zusammengesetzter fester und flüssiger Körper.

1) Im Jahre 1839 machte Persoz in seiner Introduction à la Chimie moléculaire ein Verfahren bekannt, um aus dem Atomgewicht eines festen oder flüssigen Körpers seine Dichtigkeit zu bestimmen.

Er setzt voraus :

a) dafs ein Atomgewicht eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers, in Dampf verwandelt, ein gleiches Volum einnehme mit einem Atomgewicht Sauerstoff, oder ein Multiplum davon mit einem oder dem andern Gliede folgender zwei Reihen :

2, 4, 8, 16, 32, 64

oder : 3, 6, 12, 24, 48.

b) dafs das absolute Gewicht von einem Volum Wasserdampf, sich zu demjenigen von einem Volum (wie oben) berechneten hypothetischen Dampfes verhalte, wie das specifische Gewicht des Wassers (die Einheit) zu dem gesuchten specifischen Gewichte.

Welche Zahl in einem bestimmten Falle zum Multipliciren der Gasvolume zu nehmen ist, kann Persoz nicht im Voraus

bestimmen; er findet sie durch Vergleichung der berechneten Dichtigkeit mit der beobachteten.

2) Ein einzelnes Beispiel wird hinreichen, um sein Verfahren anschaulich zu machen.

1 Atom Sauerstoff = 100 Grammen giebt 70 Liter Gas.

1 Atom krystallisirter Rohrzucker = $C^{12} H^{11} O^{11}$ = 2137,5.

Wenn ein Atom Zucker, im Vergleich zum Sauerstoff, ein 24faches Volum Gas giebt, so ist dieses Volum = 24 × 70 = 1680 Litern.

1 Liter dieses Gases wiegt dann $\frac{2137,5}{1680}$ = 1,2711 Grm.

1 Liter Wasserdampf wiegt 0,8003 Grm.

Nach der zweiten Hypothese erhält man die Gleichung 0,8003 : 1,2711 = 1 : 1,5882, dem specifischen Gewicht des Zuckers. Das direct gefundene specifische Gewicht ist = 1,607.

3) In vielen anderen Fällen ist die Uebereinstimmung noch gröfser und, nach dem Ausdruck von Berzelius, zu bewundern.

Persoz hat noch 42 andere Beispiele gegeben; wenn auch hin und wieder Fehler sich eingeschlichen haben (z. B. bei Kobalt, Arsenik, Mangan, kohlensaurem Baryt) so wird doch ein Jeder mit Berzelius*) zugeben, dafs „Uebereinstimmungen und Approximationen in so grofser Anzahl nicht blofs zufällig eingetroffen seyn können. Darin mufs Etwas zu Grunde liegen, aber dieses Etwas ist noch nicht ausgemittelt.«

4) Der Umstand, dafs Persoz das Multiplum gegen die Zahl der Sauerstoffvolume nicht von vorn herein bestimmen konnte, benimmt seiner Berechnungsmethode keinesweges weder ihre theoretische, noch ihre praktische Wichtigkeit. Denn sein Verfahren weist auf jeden Fall die Abhängigkeit des specifischen Gewichts fester und flüssiger Körper von anderen physikalischen

*) Jahresbericht XX 2, 17.

Verhältnissen ihrer Atome nach. Was die praktische Wichtigkeit betrifft, so lassen schon die von Persoz berechneten Fälle erwarten, dafs für gewisse Klassen von Verbindungen die Factoren sich als feste beständige Gröfsen ausweisen werden, so dafs man nicht nur die berechnete Dichtigkeit mit der beobachteten vergleichen, sondern auch die unbekannte Dichtigkeit ohne Wägung wird bestimmen können.

5) Man wird sich daher wundern, dafs seitdem Niemand den von Persoz angeregten Gegenstand wieder aufnahm. Mehrere Ursachen mögen dazu beigetragen haben, sein Verfahren in Vergessenheit zu bringen. Man mufste sich an das Empirische desselben, die mangelnde Erkenntnifs der Ursachen stofsen, das Verfahren bewährt sich nicht in allen Fällen; endlich hat die von Kopp und Schröder zu derselben Zeit wieder aufgenommene Untersuchung eines analogen Gegenstandes, über die Atomvolume, die Aufmerksamkeit der Gelehrten absorbirt.

6) Beide Hypothesen von Persoz (§. 1) sind jetzt als unrichtig erwiesen.

Gegen die erste Hypothese machten Berzelius und L. Gmelin *) den Einwurf, dafs das nach Persoz's Methode berechnete Volum von einem Atom Substanz, keineswegs das wirkliche Volum ist, welches diese Substanz in Gasform annimmt. Ein Atom Schwefel nimmt, um nur *ein* Beispiel anzuführen, nach Dumas unerwarteter Entdeckung, bekanntlich als Gas nur $\frac{1}{2}$ Volum ein. — Multipla vom Sauerstoff mit 16, 32, 64 kommen thatsächlich bei den Volumen des Dampfes eines Atoms, selbst von sehr zusammengesetzten organischen Substanzen, nie vor. Endlich ist es schwer einzusehen, wie bei den nicht flüchtigen Substanzen das Volum ihres unmöglichen Dampfes auf das specifische Gewicht im festen Zustande von Einflufs seyn könnte.

---

*) Handbuch 4te Auflage I. S. 58 — 74.

Die zweite Hypothese ist factisch eben so unrichtig. Die Verdichtung bei dem Uebergange eines Körpers, aus dem elastischen in den tropfbaren oder starren Zustand, beträgt nach Gmelin's Zusammenstellung, im Minimo das 210fache (arsenige Säure) und das 1234fache (Wasser) im Maximo.

7) Allein diese so schlagenden Einwürfe schienen mir nur geeignet, das Interesse an der Frage zu erhöhen, wefshalb das nach der Methode von Persoz berechnete specifische Gewicht mit dem beobachteten so oft und so vollkommen übereinstimmt.

Man kann folgende Betrachtungen anstellen :

An einer bedingten Proportionalität zwischen Atomgewichten und specifischen Gewichten der Dämpfe, folglich auch der Zahl der Dampfvolumen, darf man jetzt nicht mehr zweifeln.

Wenn nun das berechnete Dampfvolum das wahre Volum des Dampfes und die supponirte Verdichtung (beim Uebergange in den tropfbaren oder starren Zustand) die wahre Verdichtung um dieselbe Gröfse übersteigen, so werden die Fehler einander compensiren und die Resultate der Berechnung, hinsichtlich des specifischen Gewichts im festen Zustande, werden richtig ausfallen müssen.

8) Diese und ähnliche Betrachtungen bewogen mich, das Verfahren von Persoz zu untersuchen, und ich fand dabei eine Behandlung des vorliegenden Problems, nach welcher die Ursache der Uebereinstimmung der berechneten und der wirklichen Dichtigkeit als vom Dampfvolum vollkommen unabhängig erscheint. Ich gelangte, statt der Regel von Persoz, zu der folgenden :

Die Atomgewichte von Wasser und einem anderen *zusammengesetzten* Körper verhalten sich zu einander, wie ihre specifischen Gewichte, entweder geradezu oder nach Division mit einem der Glieder folgender zwei Reihen :

2, 4, 8, 16, 32

oder : 1,5, 3, 6, 12.

Ueber die einfachen Körper werde ich unter §. 13 meine Bemerkungen mittheilen.

Ich gebe meine Regel keineswegs als ein sicher erkanntes Naturgesetz, sondern nur als eine einfachere und mehr naturgemäfse Version des Verfahrens von Persoz.

9) Zu meiner Ansicht gelangte ich auf folgende Weise :

Wenn man nach Persoz's erster Hypothese, statt das Gasvolum, umgekehrt das specifische Gewicht des Gases berechnet, so erhält man die Gleichung :

100 (Atomgew. von Sauerstoff) : Atomgew. = 1,1088*) S. G. von O : $\frac{S\,G}{x}$ des Dampfes, wo $x = 1$ oder einer von den Zahlen der beiden von Persoz angegebenen Reihen.

Die zweite Hypothese führt, bei derselben Inversion der Volume in specifische Gewichte, zu der Gleichung :

0,6237 **) (S. G. des Wasserdampfs) : $\frac{S\,G}{x} = 1$: S. G, im festen Zustande.

Ziehen wir beide Gleichungen in eins zusammen, so finden wir, für den Fall wo $x = 2$, das gesuchte specifische Gewicht

$$= \frac{\text{A. G.} \times 1{,}1088}{100 \times 2 \times 0{,}6237.}$$

Der Bruch $\frac{1{,}1088}{200 \times 0{,}6237}$ ist aber $= \frac{1}{112{,}5}$, wo der Nenner identisch mit dem Atomgewicht des Wassers. Hieraus folgt meine Regel; mein Divisor ist der halbe Multiplicator von Persoz.

---

*) Ich habe Gründe, diese Zahl anzunehmen, statt der Zahl 1,1057 nach Dumas und Boussingault, oder 1,10563 nach Regnault. Der geringe Unterschied zwischen meiner Zahl und der mehr gebräuchlichen enthebt mich der Verpflichtung, sie hier zu rechtfertigen.

**) Was über das specifische Gewicht des Sauerstoffs gesagt ist, gilt hier für das specifische Gewicht des Wasserdampfs. Gay-Lussac fand es = 0,6235.

Berechnete man nach den von Persoz gebrauchten Werthen für das Gewicht eines Litres Sauerstoff (= 1,483) und Wasserdampf (0,8003), das specifische Gewicht des Wasserdampfs, proportional demjenigen des Sauerstoffs = 1,1057, zu 0,6195, so wäre obiger Bruch = $\frac{1}{112{,}05}$. Diefs zeigt, warum meine berechneten Dichtigkeiten, caeteris paribus, um etwas kleiner ausfallen, als die Zahlen von Persoz.

10. In den folgenden Beispielen ist das berechnete specifische Gewicht dem beobachteten nahe genug, um die Gültigkeit der Regel für diese Körper aufser Zweifel zu setzen. Sie findet Anwendung in allen Fällen, wo das Atomvolum eines Körpers ein Multiplum vom Atomvolum des Wassers ist.

Wir wollen das Atomgewicht, das specifische Gewicht und das Atomvolum mit A, D, V für Wasser, und mit a, d, v für einen andern Körper bezeichnen.

$V = \frac{A}{D}$, folglich da $D = 1$, $V = A = 112{,}5$

$v = \frac{a}{d}$. Im Falle also $d = \frac{a}{Ax} = \frac{a}{Vx}$ ist, mufs

$$v = \frac{a}{\frac{a}{Vx}} = \frac{a \times Vx}{a} = Vx \text{ seyn.}$$

In den bisher gemachten Berechnungen des specifischen Gewichts ist die Zahl 16 als Divisor nicht vorgekommen.

In der fünften Columne bedeutet P. die von Persoz benutzten Angaben, ohne Namen des Beobachters.

K. bedeutet Karsten. * bezeichnet Resultate, die er für wenig zuverlässig hielt, ** die noch weniger zuverlässigen Resultate seiner Beobachtung.

Substanz		Atomgewicht	Divisor	Specifisches Gewicht	
				berecnhet	beobachtet von
Oxyde :					
Kalkerde	Ċa	350	1	3,111..	3,16 K.
Strontianerde	Śr	647,285	1,5	3,8417	3,9321 K.
Cadmiumoxyd	Ċd	797,767	1	7,091	6,9502 K.
Manganhyperoxyd	M̈n	545,887	1	4,8523	4,85 P. 4,7 — 4,94 als Pyrolusit.
Titansäure	T̈i	503,662	1	4,4769	4,249 Mohs, natürliches. 4,5 P.
Arsenige Säure	Äs	1240,084	3	3,6743	3,695, Guibourt, im undurchsichtigen Zustande.
Antimonoxyd	S̈b	1912,904	3	5,6678	5,7 P. 5,56 Mohs, für Antimonblüthe.
Schwefelmetalle :					
Zinnober	Hg S	1450	1,5	8,5949	8,124 Boullay. 8,0602 K. in Krystallen.
Schwefelsilber	Ag^2 S	1550	2	6,8	6,8501 K. künstliches. 7 natürliches.
Operment	As^2 S^3	1540,084	4	3,4226	3,459 K. 3,48 Mohs.
Schwefelantimon	Sb^2 S^3	2212,904	4	4,9175	4,752 K. künstliches. 4,62 Mohs 4,626 Breithaupt } für Grauspiefsglanzerz.

Substanz		Atom-gewicht	Divisor	Specifisches Gewicht	
				berechnet	beobachtet von
Chlormetalle :					
Kochsalz	Na Cl	730,37	3	2,1637	2,078 K. 2,15 Kopp. 2 — 2,2 nach Andern.
Chlorbarium	Ba Cl	1300,08	3	3,852	3,7037 K.*
Sublimat	Hg Cl	1693,2	3	5,017	5,4032 K.
Calomel	Hg^2Cl	2943,2	4	6,5405	6,5 Boullay. 6,9925 K.
Salmiak	NH^4 Cl	667,2	4	1,4826	1,483 mittlere Beobachtung.
Jodmetalle :					
Jodkalium	K J	2068,8	6	3,0648	2,9084 K.
Jodblei	Pb J	2873,2529	4	6,3861	6,23 P. 6,11 Boullay.
Brommetalle :					K's. Angabe enthält offenbar einen Druckfehler.
Bromkalium	K Br	1489,3	6	2,206	2,4150
Bromblei	Pb Br	2294,2529	3	6,797	6,6302
Bromquecksilber	Hg Br	2250	3	6,666..	5,9202 nach K.
½ Bromquecksilber	Hg^2 Br	3500	4	7,77...	7,3070
Bromsilber	Ag^2 Br	2350	3	6,963	6,3534
Schwefelsaure Salze von :					
Natron	Na S̈	887,17	3	2,6286	2,6313 K.
Kalk	Ca S̈	950	3	2,8148	2,9271 K.

Baryt	$\dot{Ba}\,\ddot{S}$	1456,88	3	4,3167	4,2003 K. 4,446 Mohs, für Schwerspath.
Strontian	$\dot{Sr}\,\ddot{S}$	1147,285	3	3,3993	3,5883 K.
Magnesia	$\dot{Mg}\,\ddot{S}$	658,352	3	1,9210	2,6066 K., hier ist das Salz beim Glühen vielleicht schon zersetzt worden.
Zinkoxyd	$\dot{Zn}\,\ddot{S}$	1006,591	3	2,9825	3,4 K. ** dieselbe Bemerkung gültig.
Bleioxyd	$\dot{Pb}\,\ddot{S}$	1994,2529	3	5,9088	6,1691 K.
Silberoxyd	$\dot{Ag}\,\ddot{S}$	1950	3	5,77..	5,3410 K.
Kohlensaurer Kalk	$\dot{Ca}\,\ddot{C}$	625	2	2,77..	*Als Arragonit :* 2,647 Leonhard's Mineralogie 2,8 P. 2,931 Mohs. 2,995 Breithaupt. *Als Kalkspath :* 2,6987 — 2,7064 K. 2,717 Le Royer et Dumas. 2,721 Mohs. 2,75 Neumann.
Salpeter	$\dot{K}\,\dddot{N}$	1264,3	6	1,8730	1,933 Watson. 2,058 Kopp. 2,6006 K.
Salpetersaures Natron	$\dot{Na}\,\dddot{N}$	1062,17	4	2,3604	2,188 Marx. 2,2 Kopp. 2,256 K.
Chromsaures Blei	$\dot{Pb}\,\ddot{Cr}$	2046,0679	3	6,0624	6 Leonh. Min. und Gehler's Wörterbuch. 6,1 P.

Substanz	Atom-gewicht	Divisor	Specifisches Gewicht	
			berechnet	beobachtet von
Gewässerte Sulfate :				
$\dot{C}u\,\ddot{S} + 5$ Aq. Gewöhnlicher Kupfervitriol.	1558,195	6	2,3084	2,274 Kopp.
$\dot{M}g\,\ddot{S} + 7$ Aq. Gewöhnl. krystall. Bittersalz.	1545,852	8	1,6066	1,674 Kopp. 1,751 Mohs.
$\dot{Z}n\,\ddot{S} + 7$ Aq. Gewöhnlicher Zinkvitriol.	1794,091	8	1,9934	2,036 Mohs.
$\dot{F}e\,\ddot{S} + 7$ Aq. Gewöhnlicher Eisenvitriol.	1737,5	8	1,9305	1,84 (?) P.
$\dot{N}a\,\ddot{S} + 10$ Aq. Gewöhnliches Glaubersalz.	2012,17	12	1,4905	1,35 Thomson. 1,55 P.
$\dot{K}\,\ddot{S} + \ddot{Al}\,\ddot{S}^3 + 24$ Aq. Gewöhnlicher Alaun.	5931,634	32	1,6477	1,7 P. 1,724 Kopp.
Organische Substanzen :				
$C^4\,H^3\,O^3 + HO$ Krystallisirte Essigsäure.	750	6	1,11..	1,063 Mollerat. 1,1 P.
$C^4\,H^5\,O + HO$ Alkohol.	575	6	0,8518	0,7947 Gay-Lussac.
$C^4\,H^5\,O$, Aether.	462,5	6	0,6851	0,7154.

$C^{12} H^{11} O^{11}$ Krystallisirter Rohrzucker.	2137,5	12	1,5833	1,607.
$C^{8} H^{8} O^{4}$ Essigäther.	1100	12	0,8148	0,812 Hermbstädt. 0,862 Chenevix. 0,866 Thénard. 0,882 Gmelin.
Mischungen :				
$\dot{H}\,\ddot{S}$ 1s Hydrat der Schwefelsäure.	612,5	3	1,815	1,85.
$\dot{H}^{2}\,\ddot{S}$ 2s Hydrat.	725	4	1,611..	1,68.
$\dot{H}^{3}\,\ddot{S}$ 3s Hydrat.	837,5	5	1,49	1,63. Bei dieser Mischung tritt bekanntlich die gröfste Verdichtung ein.

Die Zahl 16 als Divisor ist bei den bisherigen Berechnungen nicht vorgekommen.

Von den Berechnungen, welche mit der Beobachtung weniger gut übereinstimmen, habe ich nur die Beispiele von ein Paar organischen Substanzen und der Mischung von Wasser und Schwefelsäure angeführt.

Die Resultate, die sich mit unserer Regel nicht vereinigen zu lassen scheinen, werde ich später ebenfalls mittheilen, wenn es mir gelingen sollte, die Ursache der Anomalien zu ermitteln.

Ueber vorliegende Tabelle erlaube ich mir nur folgende Bemerkungen.

11. Die berechneten und beobachteten Dichtigkeiten sind niemals absolut. Eine solche Gleichheit darf man auch nicht fordern. Abgesehen von den, so gut wie unüberwindlichen Schwierigkeiten einer vollkommen genauen Beobachtung, ist die Aufgabe für die Berechnung schwankend gestellt. Wir machen keinen Unterschied zwischen den tropfbaren und dem starren Zustande. Während in letzterem, im Allgemeinen, die Dichtigkeit gröfser gedacht werden mufs als im flüssigen Zustand, so berechnen wir das specifische Gewicht fester Körper nach dem specifischen Gewicht des Wassers, eines flüssigen Körpers. Dafs die berechneten Werthe mit den beobachteten keine gröfseren Differenzen zeigen, liegt in dem Umstande, dafs kein anderer Körper, beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, seine Dichtigkeit um so viel ändert, wie Wasser.

Wenn die Physiker die Dichtigkeit des Eises als Einheit angenommen hätten, würde Persoz nie seine Regel gefunden haben.

Kopp hat schon darauf aufmerksam gemacht, dafs unsere Forschungen dahin gehen müssen, die unbekannten Umstände zu entdecken, welche zur genauen Vorausbestimmung des Atomvolums die fehlenden Bedingungsgleichungen liefern. Der wichtigste von diesen Umständen ist gewifs die Verschiedenheit der Dichtigkeit (oder des Volums) im flüssigen und im festen Zustand.

12. Nur wenige Körper: Wismuth, Silber, Chlorsilber, einige Metalllegirungen, und nach Vauquelin alle prismatischen Krystalle, theilen mit dem Wasser die Eigenschaft, im flüssigen Zustand dichter zu seyn, als im starren. Demnach sollte man erwarten, dafs die berechneten Dichtigkeiten in der Regel geringer ausfallen müfsten, als die beobachteten. Das würde aber nur für Substanzen im amorphen Zustand gelten. Denn in den Krystallen, als Massen, wird die Dichtigkeit, schon in Folge der Blätterdurchgänge, um etwas geringer ausfallen, als die wahre Dichtigkeit der kleinen Krystallpartikeln, und noch mehr der-

selben Substanz im amorphen Zustand. Der Einfluſs der krystallinischen Structur auf die Dichtigkeit ist aber noch zu wenig studirt, um Correctionen für das berechnete specifische Gewicht zu liefern. Schon der Begriff der Amorphie ist sehr unbestimmt. Daſs man den glasigen Zustand in diesen Begriff mit einschlieſst, möchte kaum zu rechtfertigen seyn. Daſs für dieselbe Substanz eine verschiedene Krystallform auch eine verschiedene Dichtigkeit bedingt, ist eine ausgemachte Wahrheit. — Ob aber eine gegebene Krystallform die Dichtigkeit einer Substanz im Vergleich zu ihrem amorphen Zustand, welche Zusammensetzung diese Substanz auch haben möge, immer um dieselbe Gröſse vermindert? Ob der Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand jedesmal, wie beim Schwefel, die Dichtigkeit vermindert? — Ob nicht umgekehrt, wenn die Krystalle zum regulären Systeme gehören, die Dichtigkeit eher vermehrt wird? Diese Fragen müssen vorher gelöst seyn, ehe man, ich wiederhole es, Correctionen für das berechnete specifische Gewicht wird anwenden können.

Man ist also zu dem Schlusse berechtigt, daſs die berechnete Dichtigkeit nur durch ein groſses Ungefähr mit der Beobachtung vollkommen übereintreffen könnte.

13. Ich habe schon oben (§. 8) angedeutet, daſs Persoz zu weit ging, indem er seine Regel auf die einfachen Körper ausdehnte. Daſs die Berechnung darnach keine befriedigenden Resultate liefern kann, wird aus dem Atomvolumen der Metalle anschaulich (§. 10). Die Uebereinstimmung bei nur zwei Körpern, dem Blei und dem Kalium (wo überdieſs die Regel modificirt werden muſste) halte ich für rein zufällig.

	Divisor	S. G. berechnet	S. G. beobachtet
K = 489,3	5	0,8698	0,865 Gay-Lussac
Pb = 1294,2529	1	11,504	11,445 Berzelius.

Es blieb daher zu prüfen, ob die specifischen Gewichte der Metalle, ihren Atomgewichten proportional berechnet, unter

einander einfache Verhältnisse zeigen. Zur Einheit wählte ich das specifische Gewicht des Quecksilbers = 13,535 nach Kupffer. Bei dieser Wahl leitete mich zuvörderst der flüssige Zustand des Quecksilbers, dann die genaue Ausmittelung seines Atomgewichts zu dem 100fachen von demjenigen des Wasserstoffs, einer Zahl, die durch das specifische Gewicht seines Dampfes bestätigt wird. Folgende Tabelle ist nach der Proportion 1250 : A. G. = 13,535 : S. G. berechnet, oder es wurde das Atomgewicht mit 92,353 dividirt.

In der Columne V ist das berechnete specifische Gewicht mit dem beobachteten verglichen. In der Spalte VI ist das auf diese Weise gefundene Verhältnifs zur Einheit durch einen genäherten Bruch ausgedrückt.

	Atomgewicht	Specif. Gewicht berechnet	Specif. Gewicht beobachtet	V.	VI.
Kalium	489,3	5,298	0,865	1:0,163	0,166.. = 1/6
Natrium	287,17	3,109	0,972	1:0,312	0,333.. = 2/6
Wismuth	1330,37	14,605	9,8	1:0,6709	0,666... = 4/6
Tellur	801,79	8,681	6,2445	1:0,719	
Antimon	806,452	8,732	6,715	1:0,769	0,833.. = 5/6
Blei	1294,2529	14,014	11,445	1:0,816	
Zinn	735,294	7,962	7,291	1:0,916	1 = 6/6
Quecksilber	1250	—	—	1:1	
Wismuth	886,918 altes Atomgew.	9,603	9,8	1:1,102	
Arsen	470,042	5,089	5,6281	1:1,106	1,166.. = 7/6
Kadmium	695,767	7,533	8,604	1:1,143	
Molybdän	598,52	6,487	8,62	1:1,329	1,33.. = 8/6
Wolfram	1183	12,809	17,22	1:1,344	
Silber	675	7,309	10,474	1:1,433	1,5 = 9/6
Gold	1228,26	13,299	19,258	1:1,447	
Chrom	351,815	3,809	5,9 ?	1:1,549	
Zink	406,591	4,402	6,861	1:1,558	
Titan	303,662	3,288	5,3	1:1,612	1,66... = 10/6
Platin	1233,499	13,356	21,74	1:1,628	
Nickel	369,676	4,003	8,279	1:2,060	2 = 12/6
Eisen	350	3,789	7,844	1:2,070	
Kupfer	395,695	4,284	8,897	1:2,070	
Mangan	345,887	3,745	8,013	1:2,139	2,166... = 13/6
Kobalt	368,991	3,995	8,7	1:2,177	

Diese Tabelle scheint also zu zeigen, dafs wenn man die Dichtigkeit des Kaliums zur Einheit macht, die Dichtigkeiten der übrigen Metalle, proportional ihrem Atomgewichte berechnet, Multipla sind von dieser Einheit mit den Zahlen :

2, , 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, , 12, 13.

Gegen diese Ansicht läfst sich dasselbe vorbringen, was man mit weniger Recht gegen die Ansicht Prout's eingewandt hat. Man kann nämlich sagen, dafs wenn die Einheit nur klein genug genommen wird, jede beliebige Zahl ein gerades Multiplum dieser Einheit abgeben wird.

Da indessen diese Tabelle durchaus nichts Hypothetisches enthält, und zugleich eine Uebersicht des Verhältnisses der Dichtigkeit der Metalle zu ihrem Atomgewicht liefert, so hielt ich es nicht für überflüssig, sie hier aufzunehmen.

Notiz über die Zusammensetzung des Harnoxyds; von *Demselben.*

Mit dem Namen Xanthin belegt Bodo Unger*) eine Substanz, die aus dem Guano vermittelst Salzsäure ausgezogen wird, und die er für identisch hält mit Liebig's und Wöhler's Harnoxyd**), das früher nach Marcet, dem Entdecker, Xanthinoxyd genannt wurde.

Gegen diese Identität spricht schon die Auflöslichkeit in Salzsäure. Liebig und Wöhler behaupten ausdrücklich (l. c. p. 396), dafs Harnoxyd in Salzsäure und Oxalsäure nicht, oder

*) Poggendorff's Annalen Bd. LXV.

**) Ebend. Bd. XLI.

nur sehr wenig löslich ist. Dieses Kennzeichen diente anderen Chemikern *) zur Unterscheidung des Harnoxyds vom Cystin.

Unger fand für sein Xanthin ziemlich denselben Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, wie er für das Harnoxyd angenommen wird. Für den Stickstoffgehalt fand sich aber der sehr beträchtliche Unterschied von fast 10 pC. »Veranlafst durch die äufsere Aehnlichkeit, die vielfach übereinstimmenden Eigenschaften und das Vorkommen, trug er kein Bedenken, den von ihm untersuchten Körper mit Harnoxyd für identisch zu halten.« Der beträchtliche Unterschied im Stickstoffgehalt, glaubt er, könne von einem Irrthum hergeleitet werden, welches in der früher angewandten, weniger zuverlässigen Bestimmungsmethode für Stickstoff seinen Grund hätte.

Eine solche Meinung läfst sich kaum rechtfertigen. Wir besitzen eine grofse Anzahl von Analysen stickstoffhaltiger Substanzen, wo dieser Stoff nach seinem Volumverhältnifs zur gewonnenen Kohlensäure sehr genau bestimmt worden ist und einen so groben Fehler wie in diesem Falle, nämlich um $^{10}/_{40}$, darf man bei unsern besten Analytikern nicht voraussetzen.

Bei Durchsicht der Originalabhandlung von Liebig und Wöhler bemerkte ich aber leider Redactionsfehler, welche das Vertrauen zu dem von ihnen gewonnenen Resultate nothwendig schwächen müssen.

Bei dem seltenen Vorkommen der von Marcet entdeckten Substanz wollen wir hoffen, dafs es den hochgeehrten Verfassern gelingen wird, das Journal ihrer Untersuchung aufzufinden und somit die in Folgendem auseinandergesetzten Widersprüche zu beseitigen. Loco cit. p. 396 heifst es :

»Die Zahlendata der mit übereinstimmenden Resultaten wiederholten Analyse sind folgende :

---

*) Lehmann's Physiologische Chemie Bd. I S. 357.

0,2215 Grm. Harnoxyd, bei 100° getrocknet, gaben 0,599 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

In 13 Proben des erhaltenen Gemenges von Stickstoff und Kohlensäure war das relative Verhältnifs dieser Gase wie 1 : 1½.

In einer Note werden die einzelnen beobachteten Volume summirt, und man erhält auf 629,5 Volume des Gemenges 178 Vol. Stickgas; folglich 451,5 Kohlensäure. Es heifst nun weiter: »178 : 451,5 = 1 : 1,5.« Es sollte heifsen wie 1 : 2,536.

Indessen scheint dieser Rechnungsfehler erst bei der Redaction begangen zu seyn; denn auf die Deutung der Analyse ist er ohne Einflufs geblieben. Wenn N = 87,5 und C = 75 angenommen wird, so ist nach richtig berechnetem Verhältnifs der Volume beider Gase, wie es beobachtet wurde:

das relative Gewicht von N : C = 1 : 1,0868

und die Zahl der Atome N : C = 4 : 5,0717

in der Formel von Liebig und Wöhler ist es = 4 : 5.

Demnach hat das Harnoxyd folgende Zusammensetzung:

	gefunden	Atome	berechnet
Kohlenstoff	37,28	5	39,86
Stickstoff	36,35	4	36,72
Wasserstoff	2,95	4	2,60
Sauerstoff	21,42	2	20,82
	100,00		100,00.

Diefs stimmt aber nicht mit den angeführten Zahlendaten. Berechnen wir dieselben nach dem damals gangbaren Atomgewicht für C = 76,437 und für H = 6,2398, so geben bei 0,2215 Substanz in 100 Theilen:

0,599 Kohlensäure 79,35 Kohlenstoff

0,112 Wasser 5,613 Wasserstoff.

Der Kohlenstoff beträgt also genau *) die doppelte Menge

*) Die kleine Differenz zwischen 39,81 × 2 = 79,72 und 79,35 kann von der Differenz im angenommenen specifischen Gewicht der Kohlensäure abhängen.

von derjenigen, welche 0,2215 Harnoxyd hätten geben müssen. Weil nun der Gehalt an Stickstoff in Procenten nur wenig geringer gefunden wurde, als der Kohlenstoffgehalt, so ist zu vermuthen, dafs zur Analyse das Doppelte von der angegebenen Menge, nämlich 0,443 Grm. genommen war.

Andererseits stimmt der angegebene Wasserstoffgehalt nicht genau genug mit dieser Hypothese.

0,112 Grm. Wasser geben für 0,443 Grm. Substanz einen Procentgehalt von 2,8, und nicht von 2,95.

Voraussetzungen über die Frage, welche Angabe über den Wasserstoffgehalt irrthümlich seyn möge, würden zu keinem zuverlässigen Schlusse führen können.

Sollte daher der oben angesprochene Wunsch nicht zu erfüllen seyn, so wäre eine neue Analyse des Harnoxyds erforderlich.

Bis auf weitere Belehrung wird aber die schon früher bestrittene Ansicht, dafs Harnoxyd und Harnsäure Oxyde desselben Radicals sind und sich zu einander verhalten, wie schweflige Säure und Schwefelsäure, aller als sicher nachweisbaren Grundlage ermangeln.

Bemerkungen zu obiger Notiz;

von *B. Unger.*

Herr Einbrodt lenkt die Aufmerksamkeit der Chemiker auf zwei fehlerhafte Angaben, welche sich in Liebig und Wöhler's Analyse des Harnoxydes finden: die eine betrifft die Berechnung von Kohlenstoff und Wasserstoff, die andere die relative Menge von Kohlensäure und Stickgas.

Wenn man mit Hülfe der damals gebräuchlichen Atomzahlen

aus den gefundenen 39,28 pC. Kohlenstoff und den 0,599 Grm. Kohlensäure die Menge der angewandten Substanz berechnet, so ergiebt sich, dafs diese nicht 0,2215, sondern 0,415 Grm. wiegen mufste. Substituirt man nun diese neue Zahl in die Rechnung, so entsprechen die 0,112 Grm. Wasser, mit ihr verglichen, genau derselben Menge Wasserstoff, welche die Verfasser als gefunden bezeichnen, nämlich 2,95 pC.

Indem aber aus dieser Betrachtungsweise hervorgeht, dafs es sich um ein blofses Erratum handle, so kann auch nicht geleugnet werden, dafs die angegebenen Procente für Kohlenstoff und Wasserstoff ein vollkommenes Vertrauen verdienen, zumal da die Verfasser im Eingange ihrer Analyse erklären, dafs dieselbe mit übereinstimmenden Resultaten wiederholt worden sey.

Ein Irrthum ganz ähnlicher Art und noch augenscheinlicher als jener, findet sich in der Berechnung des relativen Verhältnisses von Kohlensäure und Stickgas: aber er war, wie Hr. Einbrodt selbst zeigt, ohne den geringsten Einfluſs auf die abgeleitete Formel. Dieses Verhältnifs zu bestätigen ward mir nun vor einiger Zeit vergönnt, indem ich durch Hrn. Hofrath Wöhler's Güte den Rest reinen Harnoxyds erhielt, welches von den Analysen übrig geblieben war. Da das Stück nicht völlig 200 Milligramme wog und wo möglich mehrere Versuche wünschenswerth waren, so hielt ich vor allen anderen Methoden die Bunsen'sche für die geeignetste, indem sie bei Anwendung äufserst geringer Mengen Substanz vollkommen genaue Resultate liefert. Zwei Versuche gaben:

auf 5,18 C.C. CO_2 2,10 N,
und auf 5,35 C.C. CO_2 2,15 N.

In beiden Fällen ist das Verhältnifs von C : N = 10 : 4, dasselbe welches Liebig und Wöhler fanden.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dafs wir der Analyse des Harnoxyds vollkommen Glauben schenken dürfen, und dafs

mithin seine Zusammensetzung nach Aequivalenten ausgedrückt werde durch die Formel : C_{10} N_4 H_4 O_4.

Die erwähnten Bestimmungen nach Bunsen waren in der Absicht ausgeführt worden, um über die vermuthete Identität des Harnoxydes und des Körpers aus dem Guano nicht länger im Zweifel zu seyn. Dieser letztere wurde nach derselben Methode auf seinen Stickstoffgehalt geprüft : in Uebereinstimmung mit den früheren Analysen enthielt er :

auf 5,8 C.C. CO_2 2,9 N,

und auf 6,82 C.C. CO_2 3,48 N,

ein Verhältnifs, wie es im Cyan besteht, während das Harnoxyd dasjenige der Harnsäure liefert. Mit Unrecht ist daher jener Körper als Xanthin beschrieben worden; ihm gebührt nicht ein Name, der dem Harnoxyd angehört : defshalb möchte ich den Namen *Guanin* vorschlagen, welcher an seine Herkunft erinnert.

Betrachtungen über die Zusammensetzungen des Harnoxydes und des Guanins fordern zu Versuchen auf, das eine in das andere überzuführen. Eine solche Verwandlung wollte bisher nicht gelingen; indefs tritt bei der Oxydation des Guanins ein Körper auf, dem es bevorzustehen scheint, dafs er Licht verbreite über das Verhältnifs des Guanins zum Harnoxyd einerseits und zur Harnsäure andererseits. Derselbe krystallisirt in kleinen, regelmäfsigen Prismen, ist schwer löslich in Wasser, verbindet sich mit Basen und hat die Zusammensetzung der Harnsäure + Sauerstoff und Wasser. Seine Formel ist : C_{10} N_4 H_5 O_6. Ob er eine Ueberharnsäure sey, reducirbar zu Harnsäure, oder eine höhere Oxydationsstufe des Harnoxydradicals, diefs mufs ich bei der geringen Ausbeute, die ich bisher erhielt, vorläufig noch unentschieden lassen.

Ueber Achillein und Achilleasäure, neue, in der Schafgarbe (Achillea Millefolium L.) entdeckte wesentliche organische Bestandtheile;

von *Bartolommeo Zanon.*

Der grofse Fleifs und die fortgesetzten Untersuchungen der berühmtesten Chemiker unseres Jahrhunderts, haben ein helles Licht über die organische Chemie verbreitet und haben uns den Weg gebahnt, den wir gehen müssen, um die wesentlichen Bestandtheile, aus denen die Pflanzen bestehen, zu entdecken und zu analysiren; Bestandtheile, welche der Medicin nicht geringe Vortheile gebracht haben.

Vor dem Jahre 1816 waren wir gezwungen, die natürliche China in Pulverform oder in Abkochung zu nehmen, um die Wechselfieber zu vertreiben; es wurde eine holzige, schwer verdauliche Masse in den Magen gebracht, deren Wirkung man nicht kannte, da es nicht möglich war, die Menge des Fieber vertreibenden Princips, welches in den verschiedenen, durch den Handel bezogenen Sorten Chinarinde enthalten war, zu berechnen. Um diese Zeit wurde die wichtige Entdeckung des Chinins, dieses wahren Arzneimittels, gemacht. Bald darauf erkannte man seine alkalischen Eigenschaften, man verband es mit Säuren und so entstanden Salze, welche durch ihre gröfsere Löslichkeit, im Vergleich mit dem Chinin selbst, als aufserordentlich wirksame Fiebermittel der Heilkunde die wichtigsten Dienste leisteten, sie nehmen wenig Raum ein und sind von immer sicherer Wirkung. Von grofsem Nutzen zeigten sich auch die zu unseren Zeiten in dem Opium, den Brechnüssen, der Jpecacuanha, dem Wurmsamen und anderen Arzneistoffen aufgefundenen, verschiedenen wesentlichen Bestandtheile, welche die Namen Morphin,

Narcotin, Strychnin, Emetin, Santonin erhalten haben, und deren Wirksamkeit sich in vielen verschiedenen Krankheiten bewiesen hat.

Die Entdeckung dieser Körper in exotischen Gewächsen machte glauben, dafs die Natur in der Vertheilung ihrer Reichthümer besonders verschwenderisch in Amerika, Ostindien und anderen entfernten Gegenden gewesen sey, indem sie jene Gewächse mit Heilkräften von unvergleichlicher Wirksamkeit begabt hatte; aber die Chemie bewies zur Evidenz, dafs auch europäische Pflanzen Bestandtheile von energischer Wirksamkeit enthalten, wie da sind z. B. das Digitalin, Solanin, Veratrin, Aconitin, Cytisin, Daphnin etc. Und man darf sich der Hoffnung hingeben, dafs wenn die analytischen Untersuchungen der zahlreichen Vegetabilien unseres Bodens fortgesetzt werden, wir eines Tages dahin gelangen, Bestandtheile zu entdecken, welche ganz die ersetzen, welche wir gegenwärtig von kostbaren ausländischen Droguen erhalten; und unter diesen ein solches zu finden, das dem kräftigsten aller jetzigen Arzneimittel, dem schwefelsauren Chinin, gleich käme, dürfte nicht schwer seyn.

Auch ich fühlte in mir das Verlangen, diesen Zweig der Wissenschaft um einen kurzen Schritt zu fördern, und ich habe mich defshalb in den letztverflossenen Monaten, mit der chemischen Analyse eines einheimischen Vegetabils beschäftigt, das bis jetzt wenig Achtung in der Heilkunde genofs, welches aber nach meinem Dafürhalten, durch die in demselben entdeckten Bestandtheile in der Folge den wirksamsten Arzneimitteln wird an die Seite gestellt werden können.

Das Vegetabil, von dem ich zu sprechen beabsichtige, ist die Schafgarbe (Achillea Millefolium L.), eine in ganz Europa sehr gemeine Pflanze. Sie wird von den Bewohnern des Belunesischen, und zwar besonders von den Landbewohnern, seit einer Reihe von Jahren gegen Wechselfieber angewandt, indem

sie in den geeigneten Fällen ein starkes Decoct davon machen, das des Tags zu wiederholten Malen genommene vier bis fünf Tage hintereinander gebraucht wird.

Da ich schon öfter über die heilsamen Wirkungen dieser Pflanze nachgedacht hatte, und da ich sah, dafs man im Bellunesischen das schwefelsaure Chinin damit ersetzte, so fafste ich den Entschlufs, mich mit dem Aufsuchen des wirksamen Princips in der genannten Pflanze zu beschäftigen, unbekannt damit, was schon früher an Untersuchungen darüber bekannt gemacht sey.

Ich werde zuerst von dem Auffinden und der Benennung des wirksamen Princips (Achillein) sprechen, dann werde ich einer nützlichen Abänderung bei dem anfänglichen Verfahren, das Achillein selbst zu erhalten, nebst den dazu gehörigen Deductionen erwähnen und über seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie über seine Classificirung handeln.

Dann werde ich Rechenschaft geben von dem im Decoct der Schafgarbe entdeckten neuen organischen Säure, wie beim Achillein; von der Methode, dieselbe rein zu erhalten, von ihrer Benennung als Achilleasäure, von ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und von ihrer Classification. Endlich werde ich meiner Arbeit die Beschreibung einiger chemischen Verbindungen, welche ich mit dieser Säure erhalten, nebst Erklärung ihrer Haupteigenschaften, beifügen.

I. *Chemische Behandlung der Schafgarbe, Auffindung und Benennung des wirksamen Princips.*

Das Vegetabil für meine Arbeit wurde in den ersten Tagen des Septembers 1845 im Zustande vollkommener Reife in grofsen Massen gesammelt und getrocknet *).

Da ich vermuthete, dafs das fiebervertreibende Princip der

*) Es wurde die ganze blühende Pflanze ohne Wurzel angewandt.

Pflanze einer der löslichen Bestandtheile derselben sey, so schien mir siedendes Wasser das geeignetste Mittel, mit dem das Kraut zu behandeln wäre.

1. Ich wog zwei metrische Pfunde *) Scharfgarbe ab, zerschnitt sie und kochte sie in einem grofsen verzinnten kupfernen Kessel mit 16 Pfund Regenwasser ungefähr zwei Stunden lang, in welcher Zeit die Flüssigkeit zur Hälfte eingekocht war, gofs das Decoct durch ein wollenes Tuch und setzte es bei Seite. Ueber das im Kessel zurückgebliebene Kraut gofs ich noch 8 Pfund Wasser und kochte bis zu zwei Drittel ein, seihte durch und vermischte beide Flüssigkeiten. Da das zweite Decoct noch sehr gefärbt erschien, so wiederholte ich die Kochung zum dritten Male mit einer geringeren Menge Wasser; nachdem auch diefs durchgeseiht und der Rückstand ausgedrückt war, gofs ich es zu dem Uebrigen. Ich klärte die ganze Flüssigkeit mit Eiweifs, dampfte bei gelinder Wärme ab, bis sich eine weifsliche Haut auf der Oberfläche bildete und das Ganze bis auf ein Drittel seines ursprünglichen Volums gebracht schien, nahm das Gefäfs vom Feuer und liefs es bis zum folgenden Tage erkalten.

2. Am folgenden Tage hatte sich die Flüssigkeit einigermafsen geklärt durch Absetzen einer Masse, welche auf einem Filter gesammelt und untersucht, zum gröfsten Theil aus Pflanzenfaser, grünem Farbstoff mit wenig coagulirtem Pflanzeneiweifs, schwarzem, in Alkohol nicht, in Wasser löslichem Extractivstoff, Kalksalz und Spuren von Kieselerde zusammengesetzt schien.

3. Die zu einer solchen Concentration eingedampfte Flüssigkeit hatte einen bitteren Geschmack, röthete Lackmuspapier, gab mit Oxalsäure einen weifsen Niederschlag, einen dunkelgelben mit essigsaurem Bleioxyd, und einen citrongelben mit basisch essigsaurem Bleioxyd.

---

*) Ein metrisches Pfund = 1000 Grammes.

4. Nach diesen mit dem Decoct angestellten Versuchen, wurde die schon durch Lackmuspapier angedeutete Säure nach und nach mit Kalkmilch gesättigt und so zwar, dafs der Kalk im Ueberschufs vorhanden war. Noch ist zu erwähnen, dafs zur vollständigen Neutralisation dieser Säure mehrere Stunden gehören, da die Verbindung wegen der grofsen Verdünnung nur sehr langsam vor sich geht.

5. Nachdem so die organische Säure neutralisirt war, mufste die Fällung des Farbstoffs, der in dem concentrirten Decocte in Lösung erhalten war, bewirkt werden. Ich wählte zu diesem Zwecke essigsaures Bleioxyd und setzte davon so lange zu, als noch ein Niederschlag entstand, der Farbstoff wurde auf diese Weise schnell abgeschieden und fiel zu Boden. Hierdurch aber wurde nicht allein der Farbstoff, sondern auch die mit Kalk verbundene Säure gefällt, da, wie bekannt, die Säuren unter solchen Umständen ihre Basen wechseln; in diesem besonderen Falle verbindet sich das Bleioxyd mit der organischen Säure der Schafgarbe und mit dem Farbstoff (es werden zwei verschiedene unlösliche Verbindungen gebildet), die Essigsäure des Bleioxyds vereinigt sich mit dem freigewordenen Kalk, ein Acetat dieser Base bildend, welches in der Flüssigkeit in Lösung bleibt.

6. Den bei der oben erwähnten Operation erhaltenen Niederschlag trennte ich durch Filtration und leitete durch die Flüssigkeit einen Strom gewaschenes Schwefelwasserstoffgas, um das Blei des im Ueberschufs angewandten essigsauren Bleioxyds herauszufällen. Hierauf wurde wiederum filtrirt und die Flüssigkeit zeigte, von dem Schwefelblei befreit, eine gelbrothe Farbe und schmeckte sehr bitter, obgleich sie noch Essigsäure vom essigsauren Blei enthielt.

7. Da ich aus eigener und der Erfahrung anderer Chemiker wufste, dafs das essigsaure Bleioxyd die Eigenschaft besitzt, die Farbstoffe der Pflanzen niederzuschlagen, so zweifelte ich nicht,

dafs die schöne rothgelbe Färbung der Flüssigkeit nur von dem wirksamen bitteren Princip der Schafgarbe herrühren könne. Um diefs darzuthun, dampfte ich die Flüssigkeit in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Extractconsistenz ein.

8. Von zwei metrischen Pfunden angewandten Krautes erhielt ich 150 Grm. fast trockenes Extract.

9. Aber um das organische Princip, um das es sich handelte, zu erhalten, war noch mehr zu thun übrig, denn bis jetzt war nur ein Extract da, das wohl vom Farbstoffe der Pflanze befreit, aber noch andere fremdartige Substanzen enthielt, von denen es getrennt werden mufste. Zu diesem Zwecke brachte ich das Extract in einen Kolben, übergofs es mit Alkohol von 0,880, erwärmte das Gemisch bis zum Sieden, filtrirte noch warm und wiederholte diese Operation mit demselben Extract mehrere Male. Die filtrirte alkoholische Flüssigkeit hatte eine dunkelgelbe Farbe angenommen, die erste dunkler als die übrigen Filtrate.

10. Das von der vorhergehenden Operation auf dem Filter zurückgebliebene Schwefelblei wurde derselben Behandlung mit Alkohol unterworfen und eine Tinctur erhalten, die noch schöner und gelber, als die aus dem Extract erhaltene war; beide Flüssigkeiten wurden gemischt und zur Destillation in eine Retorte gegossen, in welcher sich wenig destillirtes Wasser befand.

11. Der Alkohol wurde sodann abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade in einer Porcellanschale zur Trockne eingedampft. Um die Substanz ganz trocken zu erhalten, wurde die Schale mehrere Tage in den Trockenofen gesetzt. Gesammelt und gewogen, betrug ihre Menge 130 Grm. Dieser Substanz legte ich den Namen *Achillein* bei, da mir dieser Name nach dem jetzt gebräuchlichen Nomenclaturgesetz der passendste schien.

II. *Abweichendes Verfahren, das Achillein zu erhalten, nebst Schlufsfolgerungen.*

12. Auf die oben beschriebene Weise fand ich das Achillein in der Schafgarbe, und da es sich um die Entdeckung eines neuen wesentlichen Bestandtheils handelte, hielt ich es für nützlich, mit Genauigkeit die Methode zu beschreiben, die ich befolgt habe. Aber es war nothwendig, dafs mein Verfahren geprüft wurde, um zu erfahren, ob das so erhaltene Achillein aus einem einzigen Princip, oder aus einem Gemenge mehrerer Substanzen bestand.

13. In der That schien es mir wahrscheinlich, dafs das in Frage stehende Achillein Extractivstoff und essigsauren Kalk enthalten könne, da der zum Ausziehen des Extracts angewandte Alkohol sehr schwach gewesen war. Die mit dem Achillein defshalb angestellten Versuche bestätigten meine Vermuthung, und es stellte sich heraus, dafs nicht allein Extractivstoff und essigsaurer Kalk sich darin befand, sondern auch eine kleine Menge einer gummiartigen, theilweis harzigen Masse.

14. Um das Achillein von diesen Substanzen zu befreien, mufste ich mein Verfahren in einigen Punkten, die ich der Reihe nach beschreiben will, abändern.

15. Nachdem ich das Schafgarbedecoct auf die beschriebene Weise bereitet und die Säure neutralisirt, behandelte ich es bis zur Entfärbung mit gewaschener Thierkohle. Die durch Papier filtrirte Flüssigkeit zeigte eine gelbrothe Färbung und den bitteren Geschmack, doch reiner als der des früheren Decocts.

16. Die Flüssigkeit wurde hierauf im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Menge des auf diese Art erhaltenen Extracts war etwas geringer, als bei der ersten Bereitung.

17. Das Extract wurde mit gröfster Sorgfalt gesammelt, in einem Kolben mit fast wasserfreiem Alkohol übergossen und das Gemisch im Sandbade langsam bis zum Sieden erhitzt. Erst bei

der Siedhitze zog der Alkohol die lösliche Substanz aus und färbte sich. Die erhaltene Tinctur wurde noch warm filtrirt und dieselbe Operation dreimal hintereinander mit derselben Menge Alkohol von derselben Stärke wiederholt, alle Flüssigkeiten endlich zusammen in eine Retorte gefüllt und zur Trockne abdestillirt. Das Extract wurde in destillirtem Wasser gelöst und von neuem im Wasserbade in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft, es befanden sich nun 43 Grm. darin, im Vergleich mit dem ersten von sehr gutem Aussehen.

Hier die Folgerungen aus dem veränderten Verfahren:

18. Wird zur Fällung des Farbstoffs statt des essigsauren Bleies Thierkohle angewandt, so wird die Arbeit abgekürzt und die Fällung der Pflanzensäure, sowie die Bildung des essigsauren Kalks, wird vermieden. Aufserdem ist keine freie Essigsäure in der Flüssigkeit, und wenn sich auch die Essigsäure beim Abdampfen verflüchtigt, so bleiben doch sehr geringe Spuren davon im Extract zurück; bei dieser Bereitungsart jedoch darf man sicher seyn, das Achillein ganz frei von dieser Beimischung zu haben.

19. Nichts desto weniger verwerfe ich mein erstes Verfahren nicht ganz; ich empfehle nur, dafs man genau darauf sehe, in dem einen wie in dem anderen Falle wasserfreien Alkohol anzuwenden, oder wenigstens Alkohol von 0,806 spec. Gew. bei der Behandlung des trocknen Extracts, um das Achillein auszuziehen. Wenn der Alkohol mehr Wasser enthält, löst er immer Kalk auf, sey es, dafs dieser, wie beim ersten Verfahren, sich mit Essigsäure verbunden findet, sey es, dafs er, wie beim zweiten Verfahren, mit der organischen Säure vereinigt vorkommt. Weiter zieht der wasserhaltige Alkohol immer schwarzen Extractivstoff und eine geringe Menge einer schleimigen gummiartigen Masse, dem arabischen Gummi ähnlich, aus; alles Substanzen, welche die charakteristischen Eigenschaften des Achilleins um nicht Weniges ändern.

20. Wenn das Achillein nach den angeführten Methoden bereitet, dennoch durch fremde Substanzen verunreinigt seyn sollte, so kann man es in siedendem Alkohol wieder auflösen, die Lösung filtriren, und, um den angewandten Alkohol wieder zu gewinnen, selbigen abdestilliren; das Achillein hat man dann im Zustande vollkommener Reinheit.

21. Trotz aller angewandten und beschriebenen Vorsichtsmafsregeln, hält das Achillein dennoch manchmal einige Hundertstel einer harzigen Masse zurück, die man indessen durch Auflösen des Achilleins in Wasser, Filtriren und Abdampfen leicht davon trennen kann.

III. *Physikalische und chemische Eigenschaften des Achilleins und seine Classification.*

22. Das so erhaltene Achillein stellt eine harte, extractartige Masse dar, es hat eine gelbbraune Farbe mit einem Stich in's Rothe, einen eigenthümlichen Geruch und einen bittern, nicht unangenehmen Geschmack; es zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und wird weich; ist sehr leicht löslich in Wasser und ertheilt demselben eine goldgelbe Farbe, es verhält sich indifferent gegen Lackmuspapier.

23. Durch kalten Alkohol wird das Achillein nicht gelöst, wohl aber durch siedenden; ist der Alkohol mit Wasser verdünnt, so wird es sowohl kalt wie warm gelöst, und je mehr Wasser der Alkohol enthält, desto schneller wird die Lösung bewirkt.

24. Das Achillein ist unlöslich in Schwefeläther, wenn man aber dem Aether etwas Achilleasäure, welche nachher beschrieben werden wird, zusetzt, oder einige Tropfen einer anderen Säure, etwa Salpeter- oder Schwefelsäure, so löst es sich augenblicklich, und man kann die Flüssigkeit mit viel Wasser oder Alkohol verdünnen, ohne dafs die geringste Trübung entsteht.

25. Chlor zerstört augenblicklich die Farbe des in Wasser gelösten Achilleins.

26. Galläpfeltinktur bringt keine Reaction in Achilleinauflösung hervor, eben so wenig schwefelsaures Eisenoxydul.

27) Essigsaures Bleioxyd äufsert keine Wirkung auf Achillein, aber das basische Salz giebt einen reichlichen blafsgelben Niederschlag, der in viel Wasser löslich, aber unlöslich in wasserfreiem Alkohol ist und an der Luft und vom Lichte nicht verändert wird.

28. Ammoniak löst Achillein auf; wird die Lösung der Luft so lange ausgesetzt, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden, so fällt eine flockige Masse nieder, die eine geringere Löslichkeit hat, als das Achillein.

29. Die Resultate der über das Achillein angestellten Versuche bewogen mich, dasselbe für einen wesentlichen organischen Bestandtheil anzusehen; nicht sauer, nicht alkalisch, geht es sowohl Verbindungen ein mit Säuren, wie mit Basen, wie wir diefs Nr. 22, 24 und 27 gesehen haben. Um mit einiger Genauigkeit diese Verbindungen zu untersuchen, mufs man neuen Fleifs und neue Arbeit anwenden. Ich beabsichtige, zu diesen interessanten Untersuchungen zurückzukehren, wenn ich eine neue Lese von Schafgarbe werde gemacht haben, und wenn ich Gelegenheit haben werde, eine vergleichende Untersuchung über Achillea Clavennae anzustellen, eine Pflanze unserer Berge, die 1608 von dem Apotheker Nicolo Chiavenna entdeckt ist.

30. Was den Platz betrifft, der dem Achillein anzuweisen ist, so habe ich geglaubt, es unter die bitteren Extractivstoffe, stellen zu dürfen, also in die Nähe derer, wozu Gentianin, Absynthin, Columbin, Ergotin, Centaurin, Quassin etc. gehören.

Da das Achillein Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, mache ich die Apotheker vorzüglich darauf aufmerksam, dafs sie es in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahren.

IV. *Von der Säure der Schafgarbe; von dem Verfahren sie zu gewinnen und ihrer Benennung.*

Nachdem die Arbeiten zur Darstellung des Achilleins beendigt waren, mufste auch auf die Säure Rücksicht genommen werden, welche schon durch Lackmuspapier angedeutet war. Um sich einigermafsen zur Bereitung dieser Säure den Weg zu bahnen, war es nothwendig, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen sie natürlich vorkommt. Durch verschiedene, mit frisch ausgepreſstem Safte angestellte Versuche und durch die früher gemachten Erfahrungen gelangte ich zu dem Schlusse, dafs die Säure sich, theils mit Kalk, theils auch vielleicht mit Achillein verbunden, oder in freiem Zustande in der Pflanze vorfinde. Ich begann daher meine Arbeit in der Hoffnung, die Säure isoliren, ihre Eigenschaften studiren und durch sie neue Verbindungen herstellen zu können.

Ich machte ein starkes Decoct der Schafgarbe, indem ich das Kraut mit destillirtem Wasser kochte, durchseihte und zur Hälfte eindampfte, filtrirte dann wie früher die abgelagerte Masse ab und setzte nach und nach essigsaures Blei hinzu, so lange ein Niederschlag erschien. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit reinem Wasser ausgewaschen. Das gewaschene Präcipitat konnte nothwendig nur eine Verbindung des Bleioxyds mit der organischen Säure der Schafgarbe und dem Farbstoffe, vielleicht auch mit ein wenig Kalk seyn.

Um die organische Säure von den übrigen Stoffen zu trennen, rührte ich den Niederschlag mit destillirtem Wasser an und leitete durch die Flüssigkeit einen Strom gewaschenes Schwefelwasserstoffgas bis zur gänzlichen Präcipitation des Bleioxyds. Ich filtrirte sodann durch Papier und dampfte langsam im Wasserbade ab, um alles Schwefelwasserstoffgas auszutreiben. Die so erhaltene Flüssigkeit war sehr sauer, enthielt aber grünen Farbstoff und Kalk.

Ich band die Säure an Kali, indem ich der Lösung kohlensaures Kali zusetzte und gelinde aufkochen liefs. Durch diese Operation entstand ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der abfiltrirt wurde. Die Flüssigkeit hatte eine viel dunklere Farbe angenommen, denn der Farbstoff war durch das kohlensaure Kali von der Säure getrennt und vermittelst des im Ueberschusse vorhandenen Kalis in Auflösung erhalten.

Um die Flüssigkeit vom Farbstoffe zu befreien, vermischte ich sie mit einer hinreichenden Quantität Kohle, die mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt war und setzte sie bis zum folgenden Tage bei Seite, indem von Zeit zu Zeit umgerührt wurde. Dann filtrirte ich durch Papier und erhielt so die Lösung eines Salzes aus Kali und der organischen Säure, die vollkommen hell und klar wie Wasser war.

Nun war weiter nichts mehr zu thun übrig, als die mit dem Kali vereinigte Säure zu isoliren. Ich setzte daher tropfenweise eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu und erhielt ein milchweifses Präcipitat, das ich mehrmals mit Wasser auswusch. Man darf indessen den Niederschlag nicht zu lange auswaschen, da dieses Bleisalz etwas löslich ist. Ich sammelte endlich den Niederschlag, rührte ihn mit einer Menge destillirtem Wasser an und gofs das Ganze in eine Woulff'sche Flasche, durch welche ich Schwefelwasserstoffgas bis zur gänzlichen Fällung des Bleioxyds leitete. Ich filtrirte alsdann die Flüssigkeit ab, welche die Säure der Schafgarbe aufgelöst enthielt und welche ich, aus denselben Gründen, welche mich bei der Benennung des Achilleins leiteten, *Achilleasäure* nennen werde.

Wenn die so erhaltene Lösung von Achilleasäure Spuren von Kalk enthielt, so wird man sie sehr leicht durch behutsames Zutröpfeln von Oxalsäurelösung und Abfiltriren des entstandenen oxalsauren Kalks davon befreien können; oder man dampft die

Lösung so weit wie möglich im Wasserbade ein, übergiefst mit Alkohol, filtrirt nach einigen Stunden und dampft den Alkohol wieder davon ab.

Man kann auch die Achilleasäure aus der salzartigen Extractmasse darstellen, welche im Kolben nach der Behandlung mit Alkohol zurückgeblieben ist. Man stöfst aber in diesem Falle auf gröfsere Schwierigkeiten, wenn man die Säure von den übrigen Stoffen und besonders von dem Achillein zu scheiden versucht, da letzteres ihr beständiger Begleiter bei allen Operationen ist.

V. *Physikalisch chemische Eigenschaften der Achilleasäure und ihre Classification.*

Die Achilleasäure ist bei 80° nicht flüchtig, daher sie ganz wasserfrei gemacht werden kann durch Abdampfen im Wasserbade, ohne zersetzt zu werden. Die gröfste Concentration, zu der sie gebracht werden kann, ist 1,0148248. In diesem Zustande ist die Säure völlig farblos, wenn man sie aber weiter abzudampfen versucht, färbt sie sich strohgelb In einer Glas- oder Porcellanschale der Luft ausgesetzt, krystallisirt sie in vierseitigen vollkommen farblosen Prismen.

Die krystallisirte Achilleasäure ist bei 10° R. in zwei Theilen kalten Wassers löslich, die Lösung ist sehr sauer und macht die Zähne stumpf, sie ist geruchlos und röthet stark Lackmuspapier.

Die Achilleasäure beschleunigt die Auflösung des schwefelsauren Chinins in kaltem Wasser; es ist diefs eine Eigenschaft, welche von gröfstem Nutzen seyn kann beim Gebrauche jenes schätzbaren Arzneimittels.

Eine Auflösung von Achilleasäure in Wasser, tropfenweise in eine klare Lösung von essigsaurem Bleioxyd gegossen, trübt diese nicht im mindesten; in einer Lösung von basisch essig-

saurem Bleioxyd aber entsteht augenblicklich ein weifser Niederschlag, der sehr wenig löslich ist.

Die Achilleasäure verbindet sich mit einer grofsen Anzahl von Basen, indem sie vollkommen neutrale Salze bildet. Ich betrachtete defshalb diese Säure als zur ersten Abtheilung der organischen Säuren gehörig, welche einbasische genannt werden, wegen der Eigenschaft, die sie besitzen, sich mit einem Aequivalent Base zu verbinden und immer neutrale Salze zu bilden.

VI. *Ueber die aus der Verbindung der Achilleasäure mit Salzbasen entstandenen Salze und ihre Haupteigenschaften.*

Die Achilleasäure wurde von mir mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia und Chinin verbunden; sämmtliche Salze theilen die Eigenschaft neutral, in Wasser löslich, durch essigsaures Bleioxyd fällbar und durch Wärme zersetzbar zu seyn.

Das achilleasaure Kali wird erhalten, wenn man mit wenig Wasser verdünnte Achilleasäure in eine Lösung von kohlensaurem Kali giefst, so viel als zur Neutralisation hinreicht, die Flüssigkeit filtrirt, abdampft und krystallisiren läfst. Dieses Salz krystallisirt in sehr kleinen Prismen, welche nur durch die Lupe zu erkennen sind; es hat einen salzigen Geschmack, der sich dem des Kochsalzes nähert; es ist weniger in Alkohol als in Wasser löslich. Der Luft ausgesetzt, verändert es sich nicht, aber seine Mutterlauge bekommt unter denselben Verhältnissen einen Stich in's Gelbe.

Das achilleasaure Natron wird ebenso wie das Kalisalz bereitet, nur wird statt des Kalis kohlensaures Natron angewandt. Der Geschmack dieses Salzes scheint fast derselbe wie der des vorhergehenden zu seyn, sowie auch die Löslichkeit in Alkohol und Wasser dieselbe scheint. Die Krystallform aber ist eine andere als die des Kalisalzes; eine concentrirte klare wässerige

Lösung dieses Salzes gab mir sehr schöne, mit bloſsem Auge deutlich zu erkennende rhombische Krystalle.

Achilleasaures Ammoniak kann man durch Vermischen von Achilleasäure mit Ammoniak darstellen; die erkaltene Flüssigkeit zur Syrupdicke eingedampft, wird blafsgelb. Mehrere Tage der Luft ausgesetzt, verdampft sie langsam zu einer Salzmasse, die einen dem Kali- und Natronsalze ähnlichen Geschmack hat. Das Salz ist löslich in Wasser und unlöslich in reinem Alkohol.

Der achilleasaure Kalk krystallisirt in unregelmäfsigen Schuppen oder Nadeln. Man erhält ihn, wenn man Kalk einige Stunden lang mit wenig verdünnter Achilleasäure behandelt, filtrirt und krystallisiren läfst. Er ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol.

Achilleasaure Magnesia krystallisirt schwer; wenn man die Lösung an der Luft verdampfen läfst, so erhält man eine gelbliche, feste, durchsichtige, gummiartige Masse, die löslicher in Wasser als in Alkohol ist. Sie wird wie das Kalksalz dargestellt.

Achilleasaures Chinin. Man löst Chinin in wenig verdünnter Achilleasäure auf, indem man beide Substanzen mehrere Täge unter öfterem Umrühren aufeinander einwirken läfst, bis die Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr röthet. Hierauf filtrirt man, setzt etwas Weingeist zu, erhitzt fast bis zum Sieden und läfst erkalten.

Fast die ganze Flüssigkeit verwandelt sich in sehr schöne sternförmig gruppirte, prismatische Krystalle. Das Salz hat einen sehr bitteren Geschmack und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Diese gröfsere Löslichkeit des Salzes ist es, welche mich vermuthen läfst, dafs es zum medicinischen Gebrauche fast geeigneter ist als das schwefelsaure Chinin.

Diefs sind die Beobachtungen und Erfahrungen, welche ich über das Achillein und die Achilleasäure gemacht habe; und ich schmeichle mir mit der Hoffnung, und die schon bei einigen

Kranken angestellten Versuche eines erfahrenen Arztes befestigen mich in dieser Hoffnung, dafs mein Wunsch in Erfüllung gehen wird, diese einheimischen Pflanzenbestandtheile als Substitute anderer aus fernen Ländern zu uns kommenden Substanzen angewandt zu sehen.

Notiz über die flüchtigen Oele mehrerer Cruciferen; von *Franz Pleſs.*

Die Untersuchungen von Wertheim über den Zusammenhang des Knoblauchöls mit dem Senföle (als Schwefelallyl und Schwefelcyanallyl), und die bekannte Thatsache, dafs die meisten Cruciferen durch den Gehalt an scharfen flüchtigen Stoffen sich auszeichnen, veranlafsten den Gedanken, dafs wohl eine Pflanze zu finden sey, in welcher beide, die Schwefel- und Schwefelcyanverbindung des Allyls, zugleich nachzuweisen wären. Ich habe daher im vorigen Herbste und in diesem Sommer die flüchtigen Oele mehrerer einheimischen Cruciferen, im Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher untersucht und gefunden, dafs in denselben wenigstens vier verschiedene Körper enthalten seyen. Da indessen das Material nur in geringer Menge erhalten werden kann, so war an eine vollständige Untersuchung derselben vorläufig nicht zu denken. Es gelang jedoch, den obigen Gedanken zu bestätigen.

Oel von Thlaspi arvense L. Wird das Kraut oder der Same dieser Pflanze zerstofsen, mit Wasser kalt gemischt und nach einiger Zeit destillirt, so erhält man ein farbloses Oel von eigenthümlichem durchdringendem Geruche und brennend lauch-

artigem Geschmacke, zugleich an Knoblauch- und Senföl erinnernd. Wenn man dasselbe mit Ammoniak sättigt, nach einiger Zeit Wasser hinzusetzt und destillirt, so giebt der eingedampfte Rückstand schöne Krystalle, die nach ihrer Gestalt, ihrer Löslichkeit im Wasser und Alkohol, ihrem bittern Geschmacke, ihrem Schmelzpunkte bei 72° C., ihrer Zersetzungsweise in der Wärme und ihren Niederschlägen mit Quecksilber-, Silber- und Platinauflösung sich als *Thiosinnamin* erweisen.

Bindet man im Destillate das überschüssige Ammoniak an Schwefelsäure, so tritt der Geruch des reinen Schwefelallyls unverkennbar hervor und dasselbe wird auch durch abermalige Destillation farblos und rein erhalten. Die alkoholische Lösung des Oeles gab, mit Platinchlorid versetzt, einen orangegelben Niederschlag, und dessen Analyse lieferte folgende Resultate :

0,234 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1135 Grm. Platin.

0,618 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,399 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser.

Diesem entsprechen folgende Procente :

	berechnet		gefunden
C_{24}	1820,3	17,95	17,81
H_{20}	248,6	2,47	2,58
Pt_4	4933,3	48,64	48,50
Cl_3	1328,0	13,09	
S_9	1810,5	17,85	
	10,141,7	100,00.	

Diefs ist Wertheim's Platindoppelsalz :

$$(Pt\,Cl_2,\ C_6\,H_5\,Cl) + 3\,(Pt\,S_2,\ C_6\,H_5\,S).$$

Daraus geht hervor, dafs das von Thlaspi arvense erhaltene flüchtige Oel ein *Gemenge von Knoblauchöl und Senföl ist*. Beide Körper sind im Samen jedoch eben so wenig, wie bekannter Mafsen das Senföl im Samen von Sinapis nigra fertig gebildet enthalten. Der gepulverte Same hat durchaus keinen

Geruch von einem der beiden Körper; und wird er bis auf 100° erhitzt oder mit Alkohol behandelt, so liefert er beim Mischen mit Wasser kein Oel mehr. Der weingeistige Auszug desselben hinterläfst beim Verdampfen einen krystallinischen mit Schleim gemengten Rückstand, welcher mit dem Samen von Sinapis alba (oder von Sinapis arvensis) und mit Wasser zusammengerieben Senföl, aber kein Knoblauchöl erzeugt.

In der Wurzel und im Kraute von *Alliaria officinalis R. Br.* hat schon Wertheim die Gegenwart von Senföl dargethan, und jene des Knoblauchöls wahrscheinlich gemacht. Eine gröfsere Menge beider Oele erhält man aus dem Samen dieser Pflanze durch Destillation nach der Einwirkung von Wasser. Das Senföl läfst sich darin vom Knoblauchöle befreien, wenn man eine geringe Menge Platinchlorid und etwas Alkohol hinzusetzt, die Bildung des Niederschlags durch Schütteln befördert und bald hierauf mit Wasser destillirt.

0,287 Grm. des Niederschlags hinterliefsen nach dem Glühen 0,139 Grm. Platin oder 48,4 pC.

Setzt man einen Ueberschufs von Platinchlorid zu, so verschwindet nach einigen Tagen das Senföl ebenfalls, und der gelbe Niederschlag enthält sodann einige Procente Platin mehr, als der Doppelverbindung des Knoblauchöls entsprechen.

Das Gemenge beider Oele betrug in meinen Versuchen etwa $^3/_5$ pC. vom Gewichte des Samens; davon waren gegen $^9/_{10}$ Theile Senföl, während dieses im Oelgemenge vom Thlaspi arvense nur etwa $^1/_{10}$ ausmachte. Diefs Verhältnifs der beiden Oele ist jedoch in den Pflanzen nicht constant, an einem sonnigeren Standorte fand ich Alliaria off., die keine Spur Knoblauchöl enthielt.

Senföl ohne Knoblauchöl enthält noch das Kraut und der Same von Iberis amara L., und in sehr geringer Menge auch die Samen von Capsella bursa past. Vent., Raphanus Raphanistrum L. und Sisymbrium offic. Scop.

Oel von Lepidium ruderale L. Wenn man das Kraut dieser an allen Wegen stehenden Pflanze zerstampft, mit Wasser mengt und nach kurzer Zeit destillirt, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die bei ein- oder mehrmaliger Rectification ein eigenthümliches gelbes Oel liefert. Die Destillation, oder wenigstens die Rectification darf nicht in kupfernen Gefäfsen, sondern mufs in Glasretorten geschehen, weil in jenen ein Theil des Oeles sich zersetzt; auch darf man mit der Destillation nicht zu lange anstehen, denn als ich einmal das zerstofsene Kraut zehn Stunden mit Wasser macerirt hatte, war keine Spur des Oeles mehr vorhanden. Das Oel ist schwerer als Wasser, hat den eigenthümlichen, erfrischenden, doch auch etwas lauchartigen Geruch und den beifsenden Geschmack der Brunnenkresse. Die Dämpfe desselben verursachen in gröfserer Menge eingeathmet, ein unangenehmes Gefühl von Trockenheit im Schlunde und Kopfwehe. Nach mehrmaliger Rectifikation mit Wasser wird es farblos erhalten; es färbt sich jedoch am Lichte bald wieder gelb. Für sich ohne Wasser, kann es weder im Oelbade noch über freiem Feuer ohne Zersetzung rectificirt werden. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, die Lösungen reagiren nicht auf Lackmus. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und scheidet sich beim vorsichtigen Zusatze von Wasser wieder ab. Kalilösung und Ammoniak üben keine bemerkbare Reaction aus.

Platinchlorid bringt in der weingeistigen Lösung nach einiger Zeit einen schönen pomeranzengelben, Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag hervor. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhielt ich einmal einen weifsen, ein anderesmal einen schwarzen Niederschlag; der schwarze Niederschlag war Schwefelsilber. Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber hervor. Wird das Oel mit Salpetersäure oxydirt, so giebt Barytsalz einen im Wasser

und in Säure unlöslichen Niederschlag. Das Oel ist somit schwefelhaltig.

Im Samen der Pflanze ist das Oel nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst durch die Einwirkung des Wassers; denn der gepulverte Same ist ganz geruchlos und liefert nach starkem Erwärmen, sowie nach der Behandlung mit Alkohol kein Oel mehr.

Ebenso verhalten sich die Samen von Lepidium sativum L. und Lepidium campestre R. Br.

Nach der Einwirkung des Wassers geben sie ein Oel, das sich nach all' seinen Eigenschaften wie obiges Oel verhält. Dieser Same wäre reichhaltig, aber seine Destillation ist darum schwierig, weil er mit einer Schleimhülle umgeben ist, so dafs er beim Mengen mit Wasser einen dicken Brei bildet.

Oel von Raphanus sativus L. Die Wurzel und der Same dieser Pflanze geben, mit Wasser destillirt, eine trübe Flüssigkeit, die bei der Rectifikation eine geringe Menge eines farblosen Oeles liefert. Dasselbe besitzt zwar den Geschmack, doch nicht mehr den charakteristischen Geruch des Rettigs, ist schwerer als Wasser und darin ziemlich löslich. Mit Platinchlorid giebt es einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag. Mit Salpetersäure oxydirt, giebt es mit Chlorbarium einen im Wasser und in Säuren unlöslichen Niederschlag, ist somit wohl schwefelhaltig.

Die Samen von Brassica Napus L., Cochlearia Draba und Cheiranthus annuus L. liefern ein Oel, das sich eben so verhält. Es entsteht jedoch ebenfalls nach der Einwirkung des Wassers; Wärme und Alkohol verhindern seine Bildung.

Notiz über das Monardaöl;

von *A. E. Arppe* aus Finnland.

Aufgefordert von Hrn. Prof. Wöhler, die Zusammensetzung und Eigenschaften des ätherischen Oels von *Monarda punctata* (Horse-Mint) einer zur Familie der Labiaten gehörenden amerikanischen Pflanze, näher zu studiren, habe ich eine Untersuchung darüber vorgenommen, die zwar, wegen unzureichender Menge an Material, unvollendet bleiben mufste, deren Resultate aber doch wohl, als ein Beitrag zur Geschichte der ätherischen Oele, einige Beachtung verdienen mögen. Ich theile sie daher um so mehr mit, als dieses Oel nur selten in Europa vorzukommen scheint und bis jetzt, so viel ich weifs, noch nicht untersucht worden ist*).

Aus dem Oel, welches ich erhielt, war schon das Stearopten von dem Elaeopten getrennt, so dafs ich nichts über das ursprüngliche rohe Oel anzuführen habe und den flüssigen und festen Bestandtheil nur beide für sich beschreiben kann.

Elaeopten. Es bildet eine gelbrothe, nach Thymian riechende Flüssigkeit, welche bei der Destillation mit Wasser hellgelb übergeht. Dieses gereinigte und von Wasser befreite Oel kocht bei 224° und wird dabei etwas dunkler. Da wohl nicht anzunehmen ist, dafs dieses Oel, dessen Kochpunkt dem des Stearoptens so nahe liegt, von letzterem vollkommen frei erhalten worden sey, so kann man auch von den Analysen keinen sicheren Aufschlufs über über seine Zusammensetzung erwarten.

Bei einer Verbrennung erhielt ich aus 198,5 Milligr. Oel 629 Kohlensäure und 176 Wasser, welches entspricht :

*) Ich verdanke dieses Oel und das daraus abgesetzte Stearopten der Güte des Hrn. Teel in Bremen. W.

C	86,41
H	9,85
O	3,74.

An der Luft, oder mit sauerstoffreichen Körpern in Berührung gebracht, verharzt es sich sehr leicht, indem es braun und dickflüssig wird und bei der Analyse eine bedeutende Abnahme des Kohlenstoffgehalts anzeigt.

Stearopten. Sowie ich es erhielt, bildete es grofse, von anhängendem flüssigem Oel gelblich gefärbte Krystallstücke, deren Geruch auffallende Aehnlichkeit mit dem des Thymians hat. Durch Pressen zwischen Fliefspapier kann es ganz farblos, und durch Destillation für sich oder mit Wasser vollkommen rein erhalten werden.

Wird es für sich der Destillation unterworfen, so erstarrt der in die Vorlage übergegangene Theil augenblicklich und bildet sehr deutliche, ausgezeichnet glänzende Krystalle, welche den erwähnten Geruch beibehalten haben und brennend scharf schmecken. Bei der Destillation hinterbleibt eine braune, harzige, in Alkohol lösliche Masse in unbeträchtlicher Menge zurück.

Destillirt man die erhaltenen Krystalle mit Wasser, so schmelzen sie zu einem Oel, scheinen sich aber zu verändern, indem während des Kochens dieses auf dem Wasser schwimmende Oel etwas bräunlich wird; indefs geht dieses vollständig über, und das zurückbleibende ganz geruchlose Wasser hat nur einen schwachen Stich in's Bräunliche. Das Destillat fliefst als ein farbloses Oel auf dem Wasser und zeigt die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in seinem flüssigen Zustande sehr lange zu erhalten, aber bei Berührung mit einem harten Körper zu erstarren. Das Erstarren fängt an dem Berührungspunkte sogleich an und verbreitet sich rasch über die ganze ölige Fläche. Hierbei bilden sich meistentheils grofse regelmäfsige Krystallblätter, während auch einige Tropfen in kleine kugelähnliche Gestalten übergehen. Die so hervorgebrachten Krystalle oder Kugeln zeichnen sich

durch ihre Undurchsichtigkeit und ihr verwittertes Ansehen von den durch Destillation des Stearoptens für sich entstandenen aus, um sie wieder durchsichtig und glänzend zu haben, braucht man sie nur zu schmelzen und erstarren zu lassen. Beim Schmelzen geschieht es aber oft, dafs das Stearopten in den nicht krystallisirenden Zustand übergeht, ohne dafs ich genauer angeben kann, welche Umstände eigentlich dieses sonderbare Verhalten hervorrufen. Wird dieses flüssige Stearopten mit einem harten Körper berührt, so fängt die Krystallbildung wieder an und die gebildeten Krystalle sind meistens undurchsichtig. Gewöhnlich aber mufs es sich in seinem flüssigen Zustande einige Zeit befunden haben, ehe es durch dieses Mittel zum Anschiefsen gebracht werden kann.

Diesen Uebergang aus dem krystallisirten in den amorphen Zustand und von diesem in jenen zurück, beobachtet man am deutlichsten, wenn man nur kleine Mengen schmilzt; bei etwas gröfseren Quantitäten dagegen pflegt das geschmolzene Stearopten schon beim Erkalten zu krystallisiren.

Die Krystalle, wie sie auch entstanden seyn mögen, bilden dünne rhombische Tafeln, deren Winkel 82°30′ und 97°30′ betragen. Wiewohl ich keine andere Combination von Flächen habe beobachten können, so scheint mir doch, dafs sie das orthorhombische Octaëder zur Grundform haben, mit dessen Grundkanten auch der sehr deutlich ausgebildete Blätterdurchgang parallel läuft.

Nach den eben erwähnten Verhältnissen zu schliefsen scheint es, als könnte dieser Körper, wie so viele andere, in zwei von der Wärme unabhängigen Aggregatzuständen bestehen. Da aber, wie folgende Versuche zeigen, beim Starrwerden desselben immer eine bedeutende Quantität Wärme frei wird, bin ich geneigt zu glauben, dafs die zwei Modificationen in irgend einer Beziehung zu der gröfseren oder geringeren Leichtigkeit, womit die latente Wärme entweichen kann, stehen möchten.

Das Stearopten schmilzt nämlich bei 48° und erstarrt bei 38°, erhitzt bis zu 70°, erstarrt es erst bei 34°, worauf das Thermometer wieder bis 38° steigt. Erhitzt bis 105° erstarrt es bei 33° und das Thermometer steigt darauf wieder bis 37°; erhitzt bis 140°, erstarrt es bei 31⅓° und das Thermometer steigt bis 35⅓; erhitzt endlich bis 170°, erstarrt es erst bei 27° und das Thermometer steigt bis 35°. Der Kochpunkt, für welchen ich den Erstarrungspunkt nicht beobachtet habe, liegt bei 220°. Diese Zahlen zeigen, dafs der Erstarrungspunkt sinkt, wenn der Erhitzungspunkt steigt, und dafs die freiwerdende Wärme bis 135° nur 4°, bei 170° aber schon 8° beträgt. Bei dieser Temperatur, wo mehr Wärme frei wird, ist ihre Tension gröfser und ihr Entweichen leichter, welches eine gröfsere Krystallisirbarkeit verursachen und zur Folge haben mufs, dafs das Stearopten, wenn es für sich destillirt, und also bis 220° erhitzt wird, sich nicht in der flüssigen Modification erhalten kann, für deren Bildung dagegen bei der Destillation mit Wasser alle Bedingungen gegeben sind. Dafs aber auch dieses Gleichgewicht des Verbindungsbestrebens der Wärme und des flüssigen Körpers durch Berühren mit einem fremden Körper gestört werde, kann man sich wohl vorstellen.

Was die übrigen Eigenschaften dieses Stearoptens betrifft, so habe ich nur zu erwähnen, dafs es in Aether und besonders in Alkohol leicht löslich ist und sich aus beiden Lösungen bei freiwilliger Verdunstung in Krystallen absetzt.

Zu den Elementaranalysen, welche durch Verbrennung in einem Strome von Sauerstoffgas ausgeführt wurden, war die Substanz durch zweimaliges Umdestilliren für sich gereinigt:

I.	347	Milligr.	gaben	1015	Kohlensäure	und 289	Wasser
II.	325	„	„	925	„	„ 278	„
III.	301	„	„	883	„	„ 258	„

Demnach hat man in 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	79,77	79,88	80,00
Wasserstoff	9,25	9,50	9,52
Sauerstoff	10,98	10,62	10,48.

Die einfachste empirische Formel, die sich aus diesen Zahlen entwickeln läfst, ist :

$$C^{10} H^{7} O,$$

welche in einer grofsen Reihe flüchtiger Oele ein sehr natürliches Glied bildet, da es nur im Wasserstoffgehalt von den übrigen Gliedern abweicht. Die nach dieser Formel berechnete procentische Zusammensetzung wäre :

Kohlenstoff	80,00
Wasserstoff	9,33
Sauerstoff	10,67.

Betrachtet man dieses Stearopten als ein Oxyd $= C^{10} H^{7} + O$, so stellt sich zwischen seiner Zusammensetzung und der des Elaeoptens, woraus es sich abgeschieden hat, die Relation heraus, dafs man in dem Elaeopten 3 Atom desselben Radicals, verbunden mit 1 At. Sauerstoff, annehmen kann $= 3\ C^{10} H^{7} + O$, womit die gefundene procentische Zusammensetzung ziemlich gut übereinstimmt.

Um das Atomgewicht des Stearoptens zu bestimmen, habe ich eine Verbindung mit Salzsäure hervorzubringen gesucht. Leitet man trocknes Salzsäuregas über das feste Stearopten, so wird es sehr rasch braun und nach dem Entfernen der überschüssigen Säure sehr schön purpurfarben. Die Wirkung ist die nämliche, ob man die Masse erwärmt oder bis zum Kochen erhitzt; nach dem Erkalten schiefst sie in dunkel purpurfarbenen Krystallen an, die aber zum allergröfsten Theil aus unverändertem Stearopten bestehen, wie schon voraus zu ersehen ist, dafs die ganze Gewichtszunahme nur 2 — 3 pC. ausmacht. Destillirt man in einer kleinen Retorte die gefärbten Krystalle, so geht erst das Stearopten ganz farblos über; aber auch die rothe Verbindung

läfst sich unversehrt verflüchtigen. Von kaustischem Alkali wird die rothe Farbe in Blau, und beim Erwärmen in Smaragdgrün umgewandelt, welche Farben beim Zutritt der Luft allmälig wieder in Roth übergehen.

Mit Barythydratlösung behandelt, giebt die rothe Masse eine schön blaue Auflösung. Wird in diese Kohlensäure geleitet, so wird die Baryterde niedergeschlagen, indem zugleich die färbende Substanz mit niederfällt und den Niederschlag blau färbt, welche Farbe aber, vorzüglich an der Oberfläche nachher wieder roth wird. Zuletzt ist der ganze Niederschlag hellroth und die Flüssigkeit farblos. Aus der rothen Barytverbindung kann der färbende Stoff mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunstung des Alkohols als eine dunkelviolette amorphe Masse in fester Form erhalten werden. Er verflüchtigt sich beim Erhitzen mit rothem Gas, ähnlich wie Indigblau und kann überdestillirt werden. Er enthält Chlor.

Diese Erscheinungen, welche weiter zu verfolgen von Interesse gewesen wäre, konnten bei den geringen Quantitäten des Materials, die mir zu Gebote standen, nicht genügender erörtert werden. Nach einigen Versuchen glaube ich mich aber berechtigt zu schliefsen, dafs der Theil des Stearoptens, welcher die gefärbte Verbindung giebt, keine fremde Beimengung ist, sondern dafs vorzugsweise das Stearopten in dem nicht krystallisirten Zustande die Eigenschaft hat, mit Salzsäure eine purpurfarbene Verbindung hervorzubringen, was freilich erst durch genauere Versuche bewiesen werden mufs, sowie es auch von Interesse seyn wird, den Zusammenhang auszumitteln, der zwischen dieser Reaction des Monardaöls und der ähnlichen des ihm nahe verwandten Pfeffermünzöls bestehen mag.

Ueber das Verhalten der organischen Basen gegen doppelt kohlensaure Alkalien bei Gegenwart der Weinsäure;

von *C. Oppermann.*

Bei den Untersuchungen der organischen Basen mufs der Chemiker nothwendiger Weise auf deren generische und specifische Eigenschaften Rücksicht nehmen. Hierzu gehört z. B. auch die, dafs dieselben aus ihren Verbindungen durch starke anorganische Basen, sowie auch durch kohlensaure Alkalien ausgeschieden werden. Hierbei bilden sich bekanntlich öfters Verbindungen des Fällungsmittels mit der ausgeschiedenen Base. Diefs Verhalten giebt ein Mittel an die Hand, diese Basen von einander zu unterscheiden, falls es solche sind, von welchen sich eine im Ueberschufs der zugesetzten stärkern auflöst, während die andere darin unlöslich ist.

Das Verhalten einer Basis, durch eine andere aus ihren Salzen präcipitirt zu werden, ist jedoch kein constantes. Man weifs durch die Versuche von Lasonne und Rose, dafs einige organische Substanzen, wie Weinsäure, Zucker, Albumin, die Fällung gewisser Oxyde verhindern, wenigstens eine Menge Reagentien darauf unwirksam machen können.

Da Persoz gefunden hatte, dafs, ähnlich wie die Thonerde, auch gewisse organische Basen durch Weinsäure vor Ausscheidung geschützt würden, so habe ich festzustellen versucht, wie weit sich diese Eigenschaft zeige. Man sieht leicht ein, welchen Einflufs eine solche Thatsache auf die Untersuchung der Alkaloide ausüben kann.

Ich will in Folgendem meine Untersuchungen über das Verhalten der Salze des Morphiums und Narcotins, des Strychnins

und Brucins, des Veratrins, Chinins und Cinchonins, gegen doppelt kohlensaures Natron und Kali bei Gegenwart von Weinsäure mittheilen.

Die Salze des Morphiums werden, mit Weinsäure versetzt, durch doppelt kohlensaure Alkalien nicht gefällt, während bei den Narcotinsalzen sogleich ein beträchtlicher, pulveriger weifser Niederschlag entsteht.

Die Strychninsalze, mit Weinsäure angesäuert, geben entweder pulverige, krystallinische oder gar keine Niederschläge, je nach der Menge der zugesetzten Säure oder des kohlensauren Natrons oder Kalis und je nach dem Grad der Verdünnung der Flüssigkeit.

Ist die Lösung sehr verdünnt und enthält dabei eine grofse Menge Weinsäure, so entsteht durch die beiden doppelt kohlensauren Alkalien nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach 5 bis 10 Minuten sieht man lange dünne Krystalle anschiefsen, welche sich vermehren, bis alles in der Flüssigkeit enthaltene Strychnin herauskrystallisirt ist.

In concentrirter Lösung und bei wenig Weinsäure, erzeugen die doppelt kohlensauren Alkalien sogleich einen krystallinischen Niederschlag. Die Flüssigkeit enthält keine Spur Strychnin mehr gelöst, wovon man sich leicht überzeugt, einmal durch die gänzliche Abwesenheit des bitteren Geschmacks, wie auch durch die von Marchand angegebene Reaction, die bekanntlich in der gleichzeitigen Anwendung von Bleisuperoxyd und einer Mischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure besteht.

Das Brucin und die Lösungen seiner Salze unterscheiden sich in dieser Beziehung vollkommen von den Salzen des Strychnins, indem die doppelt kohlensauren Alkalien nicht die geringste Trübung darin hervorbringen.

Das Chinin kann man von dem Cinchonin auf dieselbe Art unterscheiden und trennen, indem man die Lösung ihrer Salze mäfsig mit Weinsäure ansäuert; das Chinin wird durch die

doppelt kohlensauren Alkalien nicht ausgeschieden, während sie das Cinchonin präcipitiren.

In den mit Weinsäure versetzten Lösungen der Veratrinsalze, erzeugt nur das doppelt kohlensaure Natron, nicht aber das Kali einen Niederschlag.

Man ersieht hieraus, dafs man nach der Eigenschaft der Weinsäure, gewisse Basen vor der Fällung durch die doppeltkohlensauren Alkalien zu schützen, die Alkaloide in zwei Gruppen bringen kann. Die in die erste Gruppe gehörenden sind durch kohsaures Natron fällbar : das Cinchonim, Narcotin, Strychnin und Veratrin; diejenigen der zweiten Gruppe werden nicht gefällt : das Chinin, Morphin und Brucin.

Ebenso verhindert die Weinsäure die Reaction des Galläpfelaufgusses auf alle diese Basen, mit Ausnahme des Cinchonins und Strychnins, sie werden aber reichlich gefällt, wenn die freie Säure durch Ammoniak abgestumpft wird, wobei jedoch zu bemerken ist, dafs sich das gerbsaure Brucin in einem Ueberschufs von Ammoniak auflöst. Es erhellt um so mehr, dafs diese Thatsache der Aufmerksamkeit würdig ist, als eine von zwei Basen, welche in derselben Pflanze vorkommen, stets durch die Weinsäure verdeckt wird, während dies bei der andern nicht der Fall ist. Die Anwendung dieses Mittels ist daher werthvoll, indem es eine sehr einfache Trennung solcher Basen zuläfst.

Untersuchungen über die Säuren des Phosphors; von *Adolph Wurtz.*

Als allgemeinstes Resultat einer Reihe von Versuchen über die Constitution der Säuren des Phosphors, fand ich, dafs die unterphosphorige und phosphorige Säure eine gewisse Menge

Wasserstoff enthalten, welche durch Metalle nicht vertreten werden kann. Von dualistischem Standpunkte aus könnte man die Säuren des Phosphors, im wasserfreien Zustande, alle als Abkömmlinge desselben Typen sich vorstellen, der in seiner einfachsten Form durch wasserfreie Phosphorsäure oder durch Phosphorchlorid ausgedrückt wird. Danach würde die phosphorige Säure eine Phosphorsäure sein, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch Wasserstoff vertreten ist; in der phosphorigen Säure sind an die Stelle von 2 Aeq. Sauerstoff 2 Aeq. Wasserstoff getreten.

Dieses Resultat ist nicht blofs eine theoretische Speculation, sondern es ist aus zahlreichen, von mir angestellten Versuchen hervorgegangen, welche die Analyse der unterphosphorigsauren und phosphorigsauren Salze, sowie das Studium einiger organischen Verbindungen mit phosphoriger Säure zum Gegenstand hatten.

Diese Abhandlung zerfällt demnach in drei Abtheilungen. In der ersten werde ich meine Untersuchungen über die unterphosphorigsauren Verbindungen besprechen. Die zweite wird das Studium der phosphorigen Säure und deren Verbindungen zum Gegenstand haben. Endlich werde ich in der dritten die Producte der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die verschiedenen Alkohole beschreiben, nämlich die ätherphosphorige Säure, die amylphosphorige Säure und den amylphosphorigsauren Aether.

Diese Arbeit hat mich ein ganzes Jahr in dem Privatlaboratorium des Herrn Dumas beschäftigt. Der wohlwollende Rath und die Unterstützung dieses ausgezeichneten Gelehrten liefsen mich meine Untersuchungen unternehmen und beendigen, weshalb ich gerne diese Gelegenheit ergreife, demselben einen öffentlichen Beweis meines lebhaften Dankes zu geben.

Erster Theil.

Unterphosphorige Säure.

In einer früheren Arbeit *) habe ich die Analysen einiger

*) Diese Annal. Bd. XLIII, S. 318.

unterphosphorigsauren Salze niedergelegt. Ich erkannte, dafs diese Salze mit den Elementen von 2 Aeq. Wasser sehr innig verbunden waren und wurde dadurch auf die Annahme geführt, dafs dieses Wasser mit der unterphosphorigen Säure selbst verbunden sey. Da diese Ansicht von Berzelius und H. Rose verworfen wurde, so mufste ich meine Versuche wiederholen und ich vervollständige meine Arbeit heute mit neuen Analysen einer gröfsern Anzahl von unterphosphorigsauren Salzen.

Ich stellte alle diese Salze durch Zersetzung von löslichen schwefelsauren Salzen mit unterphosphorigsaurem Baryt dar. Das ökonomischste Verfahren dieses letzte Salz darzustellen, habe ich in meiner ersten Arbeit beschrieben. Man kocht eine Lösung von Schwefelbarium mit Phosphor, bis die Gasentwickelung aufhört. Wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wurde, so ist fast alles Schwefelbarium zersetzt, ein kleiner Ueberschufs kann leicht mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt werden. Ist der Ueberschufs des Schwefelbariums beträchtlicher, so versetzt man das heifse Filtrat mit kleinen Mengen Schwefelsäure, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Ist die Flüssigkeit sauer geworden, so neutralisirt man sie, vor dem Verdampfen, durch kohlensauren Baryt.

Unterphosphorigsaures Kali. — Die wässerige Lösung des durch Zersetzung von unterphosphorigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali erhaltenen Salzes wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heifsem Alkohol aufgenommen und das unterphosphorigsaure Kali durch Erkalten absetzen lassen. Die Krystalle dieses Salzes sind sechsseitige Tafeln durch doppelte Abstumpfung des Rhomboëders entstanden. Sie sind sehr zerfliefslich, leicht löslich in schwachem Alkohol, weniger löslich in absolutem und unlöslich im Aether. Bei 100° verlieren sie kein Wasser.

Nach den gemachten Analysen ist das unterphosphorigsaure Kali zusammengesetzt :

	I.	II.	III.	Nach der Rechnung.
Kali	45,59	45,12	—	44,86
Wasser	—	—	17,33	17,21.

Dies stimmt überein mit der Formel :

$$PO, KO, 2\,HO = PH_2O_3, KO.$$

Ich mufs hier bemerken, dafs ich in allen meinen Berechnungen die von Pelouze neuerdings bestimmte Zahl 400 als Atomgewicht des Phosphors angenommen habe.

Unterphosphorigsaures Ammoniak. — Dieses Salz wurde wie das vorhergehende dargestellt. Es krystallisirt in grofsen, unregelmäfsig sechsseitigen Blättern, ist weniger zerfliefslich als das Kalisalz und bei 100° unveränderlich. Bei 200° schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit ohne Wasser zu verlieren, und erkaltet zu einer krystallinischen Masse. Fast bei 240° zersetzt es sich, indem wie bei den andern unterphosphorigsauren Salzen, wenig Wasser und selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas entweicht. Die Analyse ergab folgenden Procentgehalt:

	I.	II.	III.	IV.	Berechgnung.
Ammoniak	20,48	20,01	—	—	20,29
Wasser	—	—	65,11	65,19	64,16.

Da das Salz zerfliefslich ist, so ist es nicht überraschend, dafs die Analyse einen kleinen Ueberschufs von Wasser gegeben hat.

Die angeführten Zahlen entsprechen der Formel :

$$PO, H_3N, 3\,HO = PH_2O_3, H_4NO.$$

Unterphosphorigsaurer Strontian. Dieses Salz wurde wie das Barytsalz dargestellt, indem man eine Lösung von Schwefelstrontium mit Phosphor kochte. Den Ueberschufs von Schwefelstrontium zersetzt man durch kohlensaures Bleioxyd oder durch Zusatz von Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction. Durch Verdampfen erhält man warzenförmige Krystalle von unterphosphorigsaurem Strontian. Dieselben sind an der Luft unveränder-

lich und verlieren bei 100° kein Wasser. Wasser löst sie sehr leicht, während sie in Alkohol unlöslich sind.

Die Analyse gab folgende Resultate :

	I.	II.	III.	IV.	Berechnung
Strontian	47,04	46,95	—	—	47,16
Wasser	—	—	16,58	16,41	16,38.

Diese Zahlen führen zur Formel :

$$PO, SrO, 2\,HO = PH_2O_3, SrO.$$

Unterphosphorigsaure Magnesia. — Sie wurde durch Zersetzen der schwefelsauren Magnesia mit unterphosphorigsaurem Baryt dargestellt. Wie H. Rose schon beobachtet hat, krystallisirt sie in glänzenden, regelmäfsigen Octaëdern, welche bei trockener Luft effloresciren. Meine Analyse dieses Salzes stimmt ganz mit der von H. Rose publicirten überein und entspricht der Formel :

$$PO, MgO, 8\,HO.$$

Ich füge noch hinzu, dafs es bei 100° 34,08 pC. oder 5 Aeq. Wasser verliert (der Rechnung nach 33,92) das bei 100° getrocknete Salz hat durch die Analyse ergeben 31,44 Wasser = 3 Aeq. (nach der Rechnung 30,79) und bei 180° 10,9 pC. Wasser = 1 Aeq. (nach der Rechnung 10,28) verloren.

Die Formeln des Salzes wären demnach :

Krystallisirtes Salz $PH_2O_3, MgO + HO + 5$ Aq.,

bei 100° getrocknet $PH_2O_3, MgO + HO$,

bei 180° getrocknet PH_2O_3, MgO.

Unterphosphorigsaures Zinkoxyd. — Dieses Salz erhielt ich in zwei verschiedenen Formen. Es krystallisirt sowohl in sehr effloreseirenden, regelmäfsigen Octaëdern, als auch in kleinen, rhomboëdrischen, an der Luft unveränderlichen Krystallen. Ueberläfst man eine mäfsig concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich vorzugsweise die ersteren Krystalle aus. Sie sind so effloreseirend, dafs sie ihr Wasser während

des Pressens zwischen Papier, um sie der Analyse zu unterwerfen, verlieren.

Die Analysen ergaben folgenden Procentgehalt :

		Berechnung.
Zinkoxyd	27,01	26,79
Wasser	46,45	47,05.

Wegen des leichten Effloreseirens dieses Salzes ergab die Analyse weniger Wasser und mehr Zinkoxyd als die Berechnung.

Das rhomboëdrische Salz enthält 37,86 Procent Oxyd, was der Formel entspricht : $PH_2 O_3$, Zn O + HO.

Die Berechnung ergiebt 37,96 pC. Oxyd. Bei 100° verliert das Salz 10,7 pC. = 1 Aeq. Wasser.

Unterphosphorigsaures Eisenoxydul. — Es krystallisirt in grofsen, grünen Octaëdern, welche im luftleeren Raume zu einem weifsen Pulver zerfallen. Das feuchte Salz, der Luft ausgesetzt, absorbirt mit Begierde Sauerstoff. Es gab durch die Analyse 48,2 pC. d. i. 8 Aeq. Wasser (der Berechnung nach 48,9). Das im luftleeren Raume zerfallene oder bei 100° getrocknete Salz gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 20 pC. Wasser, was 2 Aeq. entspricht. Die Formel des krystallisirten Salzes ist:

$$PH_2 O_3, FeO + 6 HO.$$

Unterphosphorigsaures Chromoxyd. — Ich erhielt dieses Salz durch Zersetzung des schwefelsauren Chromoxyds mit unterphosphorigsaurem Baryt. Durch Abdunsten der grünen Lösung erhielt ich eine sehr dunkelgrüne, rissige, amorphe Masse. Durch Austrocknen verliert das Salz Wasser. Bis 200° erhitzt wird es in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich.

Die Analyse gab in Procenten :

	I.	II.	III.	Berechnung.
Wasser	30,8	31,1	—	31,00
Chromoxyd	—	—	32,1	34,54.

Dies entpricht der Formel :

$2\ PH_2\ O_3,\ Cr_2\ O_3 + 4\ HO.$

Unterphosphorigsaures Manganoxydul stellt rosenfarbene, glänzende an der Luft unveränderliche Krystalle dar; die Form ist das Scalenoëder. Sie verlieren bei 100° kein Wasser.

Seine Zusammensetzung ist :

	I.	II.	Berechnung.
Manganoxydul	34,65	—	34,74
Wasser	—	26,07	26,29

was der Formel entspricht : $PH_2\ O_3,\ MnO + HO$.

Gegen 150° wird 1 Aeq. Wasser frei.

Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul kristallisirt in dunkelrothen grofsen Octaëdern, welche an trockner Luft zerfallen. Bei 100° verliert es 6 Aeq. Krystallwasser und zerfällt zu einem blafsrothen Pulver.

Die Analyse ergab in Procenten :

	I.	II.	Berechnung.
Kobaltoxydul	25,19	—	25,13
Wasser	—	48,35	48,12.

Diese Resultate, welche mit denjenigen von H. Rose übereinstimmen, entsprechen der Formel : $PH_2\ O_3,\ CoO + 6\ HO$.

Unterphosphorigsaures Nickeloxydul. — Die Krystalle dieses Salzes sind regelmäfsige Octaëder, aber weniger grofs als die des Kobaltsalzes. Wenn man die wässerige Lösung bei 100° verdampft, so reducirt sich zum Theil metallisches Nickel unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Diese Reduction geschieht vollständig, wenn man die zerriebenen und etwas feuchten Krystalle rasch auf 120° erhitzt.

Aus der Analyse ergab sich für 100 :

	I.	II.	III.	Berechnung.
Nickeloxydul	24,86	24,97	—	25,12
Wasser	—	—	48,76	48,13,

was der Formel $PH_2\ O_3,\ NiO + 6\ HO$ entspricht.

Unterphosphorigsaures Kupferoxyd. — Die Lösung dieses

Salzes wird leicht durch Zersetzen des schwefelsauren Kupferoxyds mit unterphosphorigsaurem Baryt bereitet. Sie ist sehr unbeständig. Gegen 60° trübt sie sich und setzt Kupferwasserstoff ab. Durch Abdunsten dieser Lösung im luftleeren Raume erhielt ich einmal kleine blaue Krystalle von unterphosphorigsaurem Kupferoxyd. Diese Krystalle zersetzen sich heftig unter Sprützen der ganzen Masse, wenn man sie auf 65° erhitzt, wobei sich Phosphorkupfer bildet.

100 Theile des Salzes enthalten :

	I.	II.	Berechnung.
Kupferoxyd	40,5	—	40,59
Wasser	—	19,59	18,43

was der Formel : $PH_2 O_3 CuO$ entspricht.

Obige Analysen bestätigen meine früheren Untersuchungen über die unterphosphorigsauren Salze; sie beweisen, dafs diese Salze stets die Elemente von 2 Aeq. Wasser enthalten.

Ich habe einige Versuche zur Bereitung des unterphosphorigsauren Aethyloxyds angestellt, dieselben sind aber bis jetzt ohne Resultate geblieben. Wenn man unterphosphorigsaures Natron mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure destillirt, so tritt, wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, eine stürmische Reaction ein. Die Schwefelsäure wird durch die unterphosphorige Säure zerlegt, wobei schweflige Säure entweicht und Schwefel abgeschieden wird, das Ende der Operation ist gewöhnlich eine Explosion. Die anderen Methoden der Aetherification gelangen ebenfalls nicht.

Durch Destillation von unterphosphorigsaurem Natron mit schwefelweinsaurem Kalk erhielt ich ein ölartiges Product von penetrantem Knoblauchgeruch. Mit Quecksilberoxyd bildete dieser Körper eine orangefarbene Verbindung.

Ich habe mich überzeugt, dafs er keinen Phosphor enthält. Es ist ein schwefelhaltiges Product, welches seine Entstehung

der reducirenden Wirkung der unterphosphorigen Säure auf die Schwefelweinsäure verdankt. Nach diesen Eigenschaften zu urtheilen, wäre es das Thialöl des Hrn. Zeise.

Die Resultate meiner Analysen finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Namen der analysirten Salze.	Formel des trocknen Salzes.	Krystallwasser.	Bemerkungen.
Unterphosphorigsaures	Kali	$PH_2 O_3$, RO		Diese beid. Salze sind wasserfrei.
	Ammoniak . .	$PH_2 O_3$, H_4 NO		
	Baryt in Nadeln, krystallisirt	$PH_2 O_3$, BaO	+ HO	Bei 100° verliert er HO.
	in Tafeln kryst.	$PH_2 O_3$, BaO		
	Strontian . . :	$PH_2 O_3$, SrO		Diese beid. Salze sind wasserfrei.
	Kalk	$PH_2 O_3$, CaO		
	Magnesia, krystallisirt (H. Rose.)	$PH_2 O_3$, MgO	HO+5aq.	
	bei 100°getrocknet	$PH_2 O_3$, MgO	+ HO	
	bei 180° „	$PH_2 O_3$, MgO		
	Manganoxydul .	$PH_2 O_3$, MnO	+ HO	
	bei 150°getrocknet	$PH_2 O_3$, MnO		
	Zinkox.,rhomboëd.	$PH_2 O_3$, ZnO	+ HO	
	„ octaëdrisch	$PH_2 O_3$, ZnO	+ 6 HO	Bei 100° verlieren diese 4 Salze 6 Atome Wasser.
	Eisenoxydul. .	$PH_2 O_3$, FeO	+ 6 HO	
	Kobaltoxydul .	$PH_2 O_3$, CoO	+ 6 HO	
	Nickeloxydul .	$PH_2 O_3$, NiO	+ 6 HO	
	Chromoxyd . .	$2PH_2 O_3$, $Cr_2 O_3$	+ 4 HO	
	bei 100°getrocknet	$2PH_2 O_3$, $Cr_2 O_3$		
	Kupferoxyd . .	$PH_2 O_3$, CuO		Diese beid. Salze sind wasserfrei.
	Bleioxyd. . .	$PH_2 O_3$, PbO		

Ich werde diesen Theil meiner Abhandlung durch einige theoretische Betrachtungen endigen.

Ich habe zu beweisen gesucht, dafs die unterphosphorige Säure eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff und Sauerstoff und ihre Constitution durch die Formel:

$$PH_2 O_3, HO = PH_3 O_4$$

ausdrückbar sey.

Diese Hypothese war Gegenstand einiger kritischen Bemerkungen von Seiten der Hrn. Berzelius und H. Rose.

Wenn ich nun, nach Ausführung zahlreicher Versuche zur Feststellung der früher aufgestellten Ansicht, mir einige Bemerkungen über die mir gemachten Einwürfe erlaube, wenn ich zu entgegengesetzten Schlüssen komme, als die in der Wissenschaft so hochgestellten Chemiker, so folge ich blofs einer festen Ueberzeugung und dem ernsten Wunsche zur Wahrheit zu gelangen.

Berzelius betrachtet meine Ansicht über die Constitution der unterphosphorigen Säure als unrichtig, weil sie den Analogien nicht entspricht, welche nach seinen eigenen Versuchen zwischen den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Phosphors obwaltet.

Die Verbindung PO ist nach ihm ein natürliches und nothwendiges Glied in der Weise der Oxyde des Phosphors und findet ihr Analogon in dem unterphosphorigen Sulfid PS.

Es scheint mir, als wenn dieses Argument die Thatsachen überschreite. Niemand hat den Körper PO isolirt und Niemand kann beweisen, dafs er in den unterphosphorigsauren Verbindungen existirt. Es ist bis jetzt eine rein hypothetische Verbindung.

Ich gehe noch weiter: Wenn man die Verbindung PO isolirt haben wird, so wird man zwar das Analogon des unterphosphorigen Sulfids gefunden haben, aber es steht zu beweisen, ob dieser Körper wirklich in die unterphosphorigsauren Verbindungen mit eingeht, denn nur in Verbindung mit Wasser kann der Körper PO sogenannte unterphosphorige Säure und mit Basen die unterphosphorigsauren Salze, so wie wir sie kennen, bilden. Die Aufnahme einer gewissen Menge Wasser zu den Bestandtheilen dieser wasserfreien Säure kann ihre Constitution bedeutend modificiren. Die Zeit ist vorüber, in welcher man die Untersuchung des Wassergehalts in chemischen Verbindungen für unwesentlich hielt und die Untersuchungen der heutigen Chemie haben die ganze Wichtigkeit der Rolle dargethan, welche es spielen kann.

Berzelius sagt, dafs es hinreiche, um sich von der Energie zu überzeugen, mit welcher 2 Aeq. Wasser von den unterphosphorigsauren Salzen zurückgehalten werden, sich daran zu erinnern, dafs das gewöhnliche phosphorsaure Natron erst in sehr hoher Temperatur sein letztes Aeq. Wasser abgiebt und dafs im Allgemeinen der Phosphor und seine Verbindungen eine grofse Neigung zeigen, sich mit 3 Aeq. eines electro-positiven Körpers zu vereinigen.

Ich erlaube mir die Bemerkung, dafs, wenn im gewöhnlichen, phosphorsauren Natron 1 Aeq. Wasser mit Energie zurückgehalten wird, dasselbe in der That die Rolle einer Base spielt. Es ist aber unmöglich, eine gleiche Ansicht für die unterphosphorigsauren Salze unterzuschieben. Ich glaube in meiner ersten Arbeit bewiesen zu haben, dafs die unterphosphorige Säure eine einbasische Säure ist und die 2 Aeq. Wasser in ihren Salzen durch *keine* Basis vertreten, also nicht als basisches Wasser betrachtet werden können.

H. Rose hat vor einiger Zeit in einer Abhandlung über die unterphosphorigsauren Salze die Genauigkeit einiger Resultate, wozu ich gekommen bin, in Zweifel gezogen.

Ich hatte die Leichtigkeit hervorgehoben, mit welcher sich die unterphosphorigsauren Salze in phosphorigsaure unter gewissen Umständen, besonders unter dem Einflufs von Basen umwandeln. Die schwächsten Oxyde, das basisch essigsaure Bleioxyd sogar, bewirken diesen Uebergang unter Entwickelung von Wasserstoffgas. H. Rose hatte angenommen, dafs unter diesen Umständen die unterphosphorigsauren Salze in phosphorsaure übergehen und er knüpfte an diese Ansicht seine Schlüsse.

Bei Wiederholung seiner früheren Versuche fand er indessen, dafs bei der Reaction zwei Perioden unterschieden werden müssen. In der ersten bildet sich phosphorigsaures Kali, welches sich in der zweiten in phosphorsaures umwandelt; er fügt hinzu, dafs diese Umwandlung von phosphorigsaurem Salz in phosphorsaures

nur dann stattfinde, wenn man eine sehr concentrirte, alkalische Lösung anwende und zur Trockne verdampfe. Mit unterphosphorigsaurem Kalk erhielt er zwar phosphorigsauren Kalk, aber er erwähnt selbst, dafs es ihm unmöglich gewesen, alles phosphorigsaure Salz in phosphorsaures überzuführen.

Es scheint mir unmöglich, aus diesen Thatsachen zu schliefsen, dafs die unterphosphorigsauren Salze bei Gegenwart von Basen in phosphorsaure übergehen, ich halte es im Gegentheil für richtiger zu sagen, dafs sie in phosphorigsaure sich umwandeln, und wenn unter gewissen Umständen das gebildete phosphorigsaure Salz sich selbst zersetzt, so beruht dies auf einer secundären Reaction, welche nicht von dem unterphosphorigsauren Salz ausgeht.

Ich erwähnte in meiner ersten Arbeit, dafs die Kupfersalze durch unterphosphorige Säure unter Entwickelung von Wasserstoffgas reducirt würden; diese Thatsache schien meine Ansicht über die Constitution dieser Säure festzustellen, und ich verwendete viel Sorgfalt, sie genau zu ermitteln; um so mehr war ich überrascht, sie von H. Rose völlig geläugnet zu sehen.

Indem ich meine früheren Versuche etwas abänderte, entdeckte ich den Kupferwasserstoff und wies nach, dafs beim Erhitzen gleicher Aequivalente von unterphosphoriger Säure und schwefelsaurem Kupferoxyd über den Punkt, wo sich der Kupferwasserstoff zersetzt, in der Flüssigkeit eine reichliche Entwickelung von Wasserstoffgas eintrat. Die unterphosphorige Säure von der Zersetzung von 1,551 Grm. unterphosphorigsaurem Baryt wurde mit einer Lösung von 1,351 Grm. krystallisirtem schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt und rasch auf 100° erhitzt. In wenigen Augenblicken konnte ich 77,5 CC. Wasserstoffgas bei einer Temperatur von 11° und 0,745m Druck sammeln. Diese Quantität entspricht nicht ganz 1 Aeq., aber weil sich bei dieser Reaction etwas Kupferoxydul bildet, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und nicht auf die unterphosphorige Säure einwirkt,

so mufs in der Lösung ein Ueberschufs dieser Säure zurückbleiben; ich konnte mich davon überzeugen, indem ich der entfärbten Flüssigkeit noch ein wenig schwefelsaures Kupferoxyd zufügte; sie trübte sich von neuem und ich konnte noch 8 C.C. Wasserstoffgas aufsammeln.

Wie man sieht, ist die Reaction entschieden genug, wenn man mit den angegebenen Mengeverhältnissen operirt. Sie wird natürlich geändert, wenn man einen Ueberschufs von schwefelsaurem Kupferoxyd anwandte, wie diefs H. Rose that. Unter diesen Bedingungen überträgt sich der freiwerdende Wasserstoff, anstatt sich zu entwickeln, auf einen Ueberschufs des Kupferoxyds, und man erhält noch einmal so viel Kupfer als beim obigen Versuch.

Das unterphosphorigsaure Kupferoxyd wird nicht allein unter Entwickelung von Wasserstoff reducirt, sondern eben so das unterphosphorigsaure Nickeloxydul. Nach der Annahme, dafs die unterphosphorige Säure ein Oxyd des Phosphors PO sey, könnte man die Entwickelung von Wasserstoffgas nur durch eine wenig wahrscheinliche Voraussetzung erklären. Man müfste annehmen, dafs diese Säure das Wasser bei einer Temperatur von 70° in einer sehr sauren Flüssigkeit und bei Gegenwart eines Oxyds zersetzen könne, das bei seiner Reduction schon Sauerstoff liefert.

In der unterphosphorigen Säure hatte ich ein Radical PH_2, verbunden mit 3 At. Sauerstoff angenommen. Dieses Radical ist seitdem von Paul Thénard entdeckt worden. Es ist die dem Amid correspondirende Verbindung in der Reihe des Phosphors. Es hat, wie das Kakodyl, eine so mächtige Verwandtschaft zum Sauerstoff, dafs es sich an der Luft entzündet. Bei langsamer Zuführung von Sauerstoff gelingt es, die Reaction zu mäfsigen und unterphosphorige Säure darzustellen.

Um uns streng an die Thatsachen zu halten sagen wir, dafs diese Säure eine ternäre Verbindung ist : $PH_2O_3HO = PH_3O_4$.

Diese Betrachtungsweise führt zu keiner Hypothese, sie ist der natürliche Ausdruck von Thatsachen. Hypothetisch aber ist die Existenz eines Körpers PO, welchen man weder jemals isolirt, noch in einer solchen Verbindung gefunden hat.

Dulong, von den merkwürdigen Eigenschaften der unterphosphorigen Säure und ihrer Salze überrascht, hatte schon früher diese Theorie, welche ich so eben dargethan, aufgestellt. Ich freue mich, meine Meinung auf eine so competente Autorität stützen zu können, und ich kann diesen Theil meiner Arbeit nicht besser endigen, als dafs ich die eigenen Worte dieses berühmten Gelehrten citire: »Durch das Vorhergehende bin ich zu der Hypothese geführt worden, dafs die unterphosphorige Säure eine binäre Verbindung ist; aber es sind hinreichende Gründe vorhanden zu glauben, dafs sie eine Tripelverbindung von Wasserstoff, Sauerstoff und Phosphor ist, die eine neue Art von Wasserstoffsäure bildet. Wenn diese Betrachtungsweise die Oberhand gewinnt, so würde man sie hydroxyphosphorige Säure nennen müssen.

Zweiter Theil.

Phosphorige Säure.

Die grofse Analogie zwischen der unterphosphorigen und der phosphorigen Säure, hat mich veranlafst, Versuche über letztere Säure anzustellen. Ich habe mich gefragt, ob diese Analogie nicht auf eine Aehnlichkeit in der Constitution schliefsen liefse.

Diese Ansicht konnte nicht anders entschieden werden, als durch zahlreiche Analysen der krystallisirten phosphorigen Säure und ihrer Salze. Es war nicht allein erforderlich zu untersuchen, wie viel Basis die phosphorige Säure zu sättigen fähig sey, sondern auch wie viel Wasser ihre Salze enthalten.

So leicht dieses Studium auch bei den unterphosphorigsauren Salzen war, so beschwerlich war es bei den phosphorigsauren; denn erstere zeigten bestimmte Zusammensetzungen und

regelmäfsige Krystallformen, während die letzteren meist in Wasser unlöslich sind, oder doch nur sehr schwer krystallisiren. Wenn wir hinzufügen, dafs sich die phosphorige Säure mit ein und derselben Base in mehreren Proportionen verbindet und die Verbindungen selbst ein grofses Bestreben haben, sich zu verändern, und mit einander zu mischen, so werden wir hinreichend gezeigt haben, dafs ihr Studium ein schwieriges ist.

Die phosphorige Säure selbst kann leicht, wie Dulong angegeben hat, krystallisirt erhalten werden. Es reicht dazu hin, das Product der Einwirkung von Wasser auf Phosphorchlorür schnell abzudampfen, bis der Rückstand, wenn die Entwickelung von Wasserdampf und Chlorwasserstoffgas aufgehört hat, ruhig fliefst und ein schwacher Geruch von Phosphorwasserstoffgas auftritt. Die Flüssigkeit erstarrt gewöhnlich nach ein bis zwei Tagen im luftleeren Raume zu einer krystallinischen Masse. Diese sehr leicht zerfliefslichen Krystalle absorbiren Sauerstoff aus der Luft, aber langsamer, als man gewöhnlich angiebt.

Die Analyse der krystallisirten Säure gab folgenden Wassergehalt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	32,03	32,53	32,18	32,53.

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$PO_3, 3\,H\,O = PHO_4, 2\,HO,$$

welche der Rechnung nach erfordert:

Wasser 32,53.

Neutrales phosphorigsaures Kali. — Wenn man die phosphorige Säure mit Kali neutralisirt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet, so erhält man nach und nach einen dicken Syrup, in welchem sich einige zusammengebackene Krystalle zeigen. Dieses Salz ist sehr zerfliefslich und in Alkohol unlöslich. Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dafs dasselbe bei 280° getrocknet noch 1 Aeq. Wasser zurückhält.

Saures phosphorigsaures Kali. — Um dieses Salz zu er-

halten, theilt man eine Lösung von phosphoriger Säure in zwei Theile, den einen sättigt man mit kohlensaurem Kali, setzt den andern hinzu und verdampft im luftleeren Raum. Nach einiger Zeit bildet sich eine krystallinische Kruste, von welcher unregelmäfsige längliche Blätter niederfallen. Bis 200° erhitzt, schmelzen diese Krystalle und erleiden nun einen unbedeutenden Verlust, welcher wahrscheinlich von der Wirkung des Säureüberschusses auf das Natron des Glases herrührt, welches etwas Wasser darin verdrängt. Gegen 250° zersetzen sie sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff. Ihre Zusammenmensetzung ist durch die Formel ausgedrückt :

$$3\ PO_3,\ 2\ KO,\ 7\ HO = 2\left(PHO_4\left|\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right.\right) + PHO_4,\ 2\ HO.$$

Es ist eine Art Doppelsalz, bestehend aus doppelt phosphorigsaurem Kali mit einem Ueberschufs von Säure. Wie man sieht, enthält es kein Krystallwasser.

Dulong hatte schon beobachtet, dafs die Mutterlauge, woraus sich die Krystalle abgesetzt hatten, nicht mehr krystallisirt. Man kann sich diesen Umstand leicht erklären. Wenn man mit den angeführten Mengeverhältnissen operirt, so sieht man leicht ein, dafs nach der obigen Formel die Mutterlauge neutrales phosphorigsaures Kali enthält, welches nur sehr schwierig krystallisirt.

Wenn man phosphorige Säure und Kali nach den in obiger Formel angegebenen Verhältnissen mischt, die Flüssigkeit hinreichend concentrirt, so krystallisirt sie vollständig. Man erhält so eine Masse von blättrigen Krystallen, von sehr saurem Geschmack, fettig anzufühlen und weniger hart und weniger schön als die früheren, aber von ganz gleicher Zusammensetzung.

Das saure phosphorigsaure Kali ist ein sehr bestimmtes Salz, was bei der Analyse folgende Resultate ergab :

	I.	II.	III.	Berechnung
Kali	—	29,32	28,85	29,00
Wasser	19,87	—	—	19,35.

Neutrales phosphorigsaures Natron. — Wenn man phosphorige Säure mit kohlensaurem Natron sättigt und im luftleeren Raume verdunstet, so erhält man einen dicken Syrup, welcher am Ende zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieses an der Luft zerfliefsliche Salz efflorescirt bei längerem Stehen im luftleeren Raum.

Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dafs dieses Salz 11 Aeq. Wasser enthält und bei 300° noch 1 Aeq. zurückhält. Seine Formel ist daher folgende:

$$PO_3,\ 2\ NaO,\ 11\ HO = PHO_4,\ 2\ NaO + 10\ HO.$$

Saures phosphorigsaures Natron. — Eine Lösung des vorigen Salzes mit der gleichen Quantität Säure, welche es schon enthält gemischt, bildet beim Verdunsten im Vacuum eine zusammengebackene krystallinische Masse, welche eine dicke Mutterlauge einschliefst. Um ganz bestimmte Krystalle von diesem Salz zu erhalten, mufs man eine Lösung der Säure in drei Theile theilen, das eine Drittel mit kohlensaurem Natron neutralisiren und die beiden andern Drittel hinzufügen. Die Flüssigkeit erzeugt beim Verdunsten im luftleeren Raume sehr schöne und glänzende Prismen. Diese Krystalle sind sehr zerfliefslich an der Luft, aber sie verändern sich nicht in trockner Luft. Bei 200° verlieren sie 3,7 pC. = 1 Aeq. Wasser (nach der Berechnung 2,9 pC.). Sie enthalten:

$$3\ PO_3,\ 2\ NaO,\ 8\ HO = 2\left(PHO_4\left|\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right.\right) + PHO_4, 2\,HO + Aq.$$

Diefs ist eine Verbindung von saurem phosphorigsaurem Natron und phosphoriger Säure mit 1 Aeq. Krystallwasser. Die sieben anderen Aequivalente Wasser müssen als basisches und als zur Constitution gehöriges Wasser angesehen werden. In der That entweichen sie nicht bei einer höheren Temperatur; erhitzt man das Salz auf 240° — 250°, so entweicht Phosphorwasserstoff und phosphorsaures Salz bleibt zurück.

Die Analyse gab in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Berechnung
Phosphor	—	—	31,38	31,73
Wasser	24,41	24,15	—	23,78.

Unterphosphorigsaures Ammoniak. — Dieses Salz erhält man leicht durch Abdampfen einer mit Ammoniak übersättigten concentrirten Lösung von phosphoriger Säure über Schwefelsäure. Es krystallisirt in ziemlich grofsen Prismen, welche zerfliefsen und leicht einen Theil ihres Ammoniaks verlieren. Es ist unmöglich, diese Verbindung im luftleeren Raum zu trocknen oder eine Lösung durch Wärme zu verdampfen, ohne dafs sie sauer wird. Wenn man es einige Augenblicke auf 100° erhitzt, so verliert es, aufser etwas Ammoniak, 13 pC. = 2 Aeq. Wasser. Setzt man die Erhitzung fort, so nimmt es beständig an Gewicht ab, indem es Ammoniak verliert.

Die Analyse des neutralen Salzes gab folgende Zahlen in 100 Theilen :

	I.	II.	III,	IV.	V.
Wasser	72,88	73,53	73,42	—	—
Ammoniak	—	—	—	25,91	25,66.

Die Formel : PHO_4, 2 H_4 NO + 2 HO erfordert :

Wasser	73,16
Ammoniak	25,36.

Neutraler phosphorigsaurer Baryt ist ein körniger Niederschlag, den man durch doppelte Zersetzung erhält. Die von mir erhaltenen Resultate stimmen mit denjenigen von H. Rose überein und entsprechen der Formel : PHO_4 2 BaO, HO.

Ich füge nur hinzu, dafs dieses Salz zwischen 150 und 200° 2,6 pC. = 1 Aeq. Wasser verliert.

Saurer phosphorigsaurer Baryt. — Man kann dieses Salz darstellen, wenn man den neutralen phosphorigsauren Baryt mit einer zur vollkommenen Zersetzung unzureichenden Quantität Schwefelsäure behandelt. Es ist übrigens vorzuziehen, es auf directem Wege zu bereiten, indem man eine Lösung reiner,

phosphoriger Säure mit ätzendem oder kohlensaurem Baryt versetzt, bis sich ein bleibender Niederschlag erzeugt, dann filtrirt und die Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunstet. Es bilden sich matte warzenförmige Krystalle, welche löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol sind. Kochendes Wasser zersetzt sie in ein neutrales, unlösliches und ein saures lösliches Salz. In diesem Salz finden wir das Streben der sauren phosphorigen Salze wieder, sich mit einem Ueberschufs der Säure zu verbinden. Es reicht hin, die undurchsichtigen und undeutlichen Krystalle dieses Salzes mit phosphoriger Säure zusammenzubringen, um kleine harte und durchsichtige Krystalle zu erhalten, welche einen Ueberschufs von Säure enthalten. Der saure phosphorigsaure Baryt verliert durch Trocknen 1 Aeq. Wasser und seine Formel ist :

$$PHO_4 \left\{ \begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix} \right\} + HO.$$

Bei der Analyse ergab sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Berechnung
Baryt	47,94	—	—	—	47,97
Wasser	—	17,33	17,21	17,02	16,92.

Sauren phosphorigsauren Kalk kann man durch Behandeln des weifsen Marmors mit phosphoriger Säure erhalten; es kommt ein Augenblick, wo die Entwickelung der Kohlensäure aufhört. Wenn man dann die Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunstet, so erhält man eine krystallinische Kruste von lauter verwirrten Nadeln. Wenn man zu einer wässerigen Lösung dieses Salzes Alkohol fügt, so erhält man einen weifsen Niederschlag von neutralem Salz, während saures Salz in Lösung bleibt.

Die Zusammensetzung des sauren phosphorigsauren Kalks wird ausgedrückt durch die Formel :

$$PHO_4 \left\{ \begin{matrix} CaO \\ HO \end{matrix} \right\} + HO.$$

Durch Trocknen verliert er 1 Aeq. Wasser. Die Resultate der Analyse in Procenten sind :

	I.	II.	III.	Berechnung
Kalk	25,09	—	—	25,22
Wasser	—	24,73	24,36	24,32.

Phosphorigsaures Kupferoxyd. — Durch Präcipitation einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit phosphorigsaurem Ammoniak erhält man einen bläulichweifsen flockigen Niederschlag. Um das Salz in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, mufs man eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit phosphoriger Säure behandeln. Nach einigen Augenblicken erzeugt sich ein körnig krystallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung ausdrückbar ist durch die Formel :

$$PHO_4,\ 2\ CuO + 4\ HO.$$

Dieses Salz verliert bei 130° 15 pC. Wasser, indem es zum grofsen Theil reducirt wird. Die gebildete phosphorige Säure hält etwas Wasser zurück, was leicht erklärt, warum das Salz beim Glühen nicht die der Rechnung entsprechende Menge Wasser (20 pC.) verliert. Die Analyse gab :

	I.	II.	III.	Berechnung
Kupferoxyd	44,42	—	—	43,99
Wasser	—	25,09	25,12	24,95.

Phosphorigsaures Bleioxyd erhält man als einen sehr lockeren weifsen Niederschlag durch Vermischen einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit phosphoriger Säure oder phosphorigsaurem Ammoniak. Beim Trocknen verliert es kein Wasser. Bei sehr hoher Temperatur entwickelt es Phosphorwasserstoff und schwärzt sich in Folge der Bildung von etwas Phosphorblei.

Meine Analysen führen, wie die von H. Rose, zu der Formel : PHO_4 2 PbO.

Basisch phosphorigsaures Bleioxyd stellt man mit basisch essigsaurem Bleioxyd und phosphorigsaurem Ammoniak dar.

Es scheint keine constante Zusammensetzung zu haben. Bei der Analyse gab es mir 2,7 — 3,0 pC. Wasser und 82 pC. Bleioxyd, was der Formel : PHO_4 2 PbO + PbO entspricht.

In folgender Tabelle habe ich meine Analysen der phosphorigsauren Salze zusammengefafst :

Namen der analysirten phosphorigsauren Salze.	Formeln der trocknen Salze.	Krystall-wasser.	Bemerkungen.
Krystallisirte phosphorige Säure . . .	PHO_4, 2 HO		
Bei 280° getrocknetes neutrales Kalisalz	PHO_4, 2 KO		
Saures Kalisalz	$2\ PHO_4 \begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} + PHO_4$, 2 HO		
Krystallisirtes neutrales Natronsalz . .	PHO_4, 2 NaO	+ 10 HO	Bei 100° verliert dieses Salz sein Krystallwasser.
Bei 300° getrocknetes neutrales Natronsalz	PHO_4, 2 NaO		
Saures Natronsalz	$2\ PHO_4 \begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix} + PHO_4$, 2 HO	+ HO	Dieses Salz verliert durch Trocknen 1 Aeq. Wasser.
Ammoniaksalz	PHO_4, 2 H_4 NO	+ 2 HO	Bei 100° verliert dieses Salz 2 Aeq. Wasser und Ammoniak.
Neutrales Barytsalz (H. Rose) . . .	PHO_4 2 BaO	+ HO	Diese drei Salze verlieren durch Trocknen 1 Aeq. Wasser.
Saures Barytsalz	$PHO_4 \begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix}$	+ HO	
Saures Kalksalz	$PHO_4 \begin{matrix} CaO \\ HO \end{matrix}$	+ HO	
Manganoxydulsalz (H. Rose)	PHO_4, 2 MnO		

Name der analysirten phosphorigsauren Salze.	Formeln der trocknen Salze.	Krystall-wasser.	Bemerkungen.
Zinnoxydulsalz (H. Rose)	PHO_4, 2 SnO		
Kupferoxydsalz , ...	PHO_4 2 CuO	+ 4 HO	Bei 130° verliert dieses Salz sein Krystallwasser und zersetzt sich.
Bleioxydsalz	PHO_4 2 PbO		
Basisches Bleioxydsalz	PHO_4, 2 PbO + PbO?		

Aus diesen Analysen, sowie aus denen, welche H. Rose vor längerer Zeit publicirt hat, geht hervor, dafs die phosphorigsauren Salze nicht im wasserfreien Zustand existiren.

Ich habe gezeigt, dafs diese Salze, hinreichend getrocknet, wenigstens 1 Aeq. Wasser enthalten; bei den sauren Salzen variirt die Menge des Wassers je nach dem Verhältnifs der in der Verbindung enthaltenen Säure.

Dieser Sauerstoff und Wasserstoff, welchen die Salze enthalten, entwickelte sich niemals als Wasser, wenn dieselben der Wärme ausgesetzt werden. Ich nehme an, dafs diese Elemente, innig mit dem Phosphor vereinigt, wesentlich sind zur Constitution der phosphorigen Säure. Danach ist die Formel dieser Säure im wasserfreien Zustande PHO_4, anstatt PO_3.

Die Beweise, welche ich zu Gunsten dieser Meinung anführen kann, sind analog denen, welche ich bei der unterphosphorigsauren Säure angegeben habe, es scheint mir daher unnütz, sie zu wiederholen. Man

erlaube mir nur einige Einwürfe zu beleuchten, die man meiner Theorie machen könnte.

Man könnte mir entgegnen, dafs die phosphorige Säure, in krystallisirtem Zustande 3 Aeq. Wasser enthaltend, eine dreibasische Säure sey und das Aeq. Wasser, welches in den Salzen enthalten ist, die Rolle einer Base spiele. Nach dieser Annahme hätte das phosphorigsaure Natron die Constitution des gewöhnlich phosphorsauren Natrons :

$$PO_3 \left\{ \begin{matrix} 2\ NaO \\ HO \end{matrix} \right\} \text{ wäre analog } PO_5 \left\{ \begin{matrix} 2\ NaO \\ HO. \end{matrix} \right\}$$

Aber diese Analogie der Formeln existirt in der That nicht für die Salze, was die folgenden Versuche beweisen werden.

Wenn man das neutrale phosphorigsaure Natron durch essigsaures Bleioxyd zersetzt, so wird dreibasisches phosphorsaures Bleioxyd niedergeschlagen und die Flüssigkeit wird sauer. Man sieht in diesem Fall, dafs das Aequivalent Wasser des Natronsalzes durch 1 Aeq. Bleioxyd ersetzt wurde.

Bei dem phosphorigsauren Natron findet nichts ähnliches Statt. Zersetzt man dieses Salz mit essigsaurem Bleioxyd, so erhält man zweibasisches phosphorigsaures Bleioxyd und die Flüssigkeit bleibt neutral.

Das Aequivalent Wasser des phosphorigsauren Natrons kann also nicht durch Bleioxyd ersetzt werden. Wenn man mittelst basisch essigsauren Bleioxyds überbasisch phosphorigsaures Bleioxyd darstellt, so findet man darin ebenfalls das Aequivalent Wasser des neutralen Salzes. Dieses Wasser besitzt also nicht den Charakter von basischem Wasser, was durch einen Ueberschufs von Basis ersetzt werden könnte.

Den angeführten Beweisen kann ich noch andere hinzufügen, welche, wie ich hoffe, entscheidend seyn werden. Es ist mir gelungen, die phosphorige Säure in organische Verbindungen überzuführen und das Verhalten dieser Verbindungen wird

wird keinen Zweifel lassen, über das der phosphorigen Säure, welche als zweibasische Säure zu betrachten ist.

Es bleibt nur noch ein anderer Einwurf, welcher bedeutender scheint als der erstere. Man hat die phosphorige Säure in wasserfreiem Zustand erhalten; ihre Eigenschaften sind von Berzelius und Steinäcker ermittelt worden. Sie stellt weifse leichte Flocken dar, welche man mit Hülfe der Wärme sublimiren kann und die trocknes Lackmuspapier nicht röthen.

Verwirft die Existenz dieses Körpers meine eben aufgestellte Theorie? ich glaube es nicht. Die Natur und chemischen Eigenschaften der Körper, welche man wasserfreie Säuren genannt hat, sind beinahe unbekannt. Ihre Eigenschaften weichen ab von denen der eigentlichen Säuren, und Hr. Gerhardt hat mit Recht den Namen *Anhydride* für dieselben vorgeschlagen. Nach meiner Ansicht wirft die Zusammensetzung dieser Körper kein Licht auf die Constitution der eigentlichen Säuren. Würde man die Constitution der Weinsäure und deren Salze durch die Analyse der wasserfreien Säure entdeckt haben? Nein, nur durch aufmerksames Studium der Salze, welche eine Säure bildet, kann man hoffen, ihre wahre Natur und die innere Anordnung ihrer Moleküle zu erforschen. Diese Ansichten haben mich bei dem Studium der unterphosphorigen und phosphorigen Säure geleitet.

Drittter Theil.

Aetherverbindungen der phosphorigen Säure.

Aetherphosphorige Säure (PHO_4, C_4 H_5 O, HO). Diese Verbindung entspricht der Phosphorweinsäure, sie bildet sich bei der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Alkohol. Wie alle Aethersäuren wenig beständig sind, so ist es auch die ätherphosphorige Säure; ihre wässerige Lösung zersetzt sich leicht in phosphorige Säure und Alkohol.

Die ätherphosphorigsauren Salze sind beständiger, aber sie

haben im Allgemeinen keine sehr bestimmten Formen; nur das Bleisalz krystallisirt leicht.

Aetherphosphorigsaurer Baryt. — Um dieses Salz darzustellen, bringt man nach und nach Phosphorchlorür in einen Ueberschufs von Alkohol von 36°. Man darf nur tropfenweise zusetzen und mufs den Alkohol abkühlen, denn die Einwirkung ist sehr heftig. Die Producte, welche sich unter diesen Umständen erzeugen, sind ätherphosphorige Säure, Chlorwasserstoffsäure und Aethylchlorür; aufserdem bildet sich immer als zufälliges Product eine gewisse Menge phosphorige Säure.

Man begreift leicht, dafs es nicht rathsam ist, zu dieser Operation absoluten Alkohol anzuwenden, denn wenn man annimmt, dafs zwei Moleküle Alkohol in die Reaction eingehen und das eine vollständig in Aethylchlorür zersetzt wird, so würden noch 2 Aeq. Wasser nöthig seyn, um die Reaction zu Stande zu bringen.

Man hat in der That:

$$2(C_4H_6O_2)+PCl_3+2HO=PHO_4\left\{\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}+C_4H_5Cl+HCl.$$

Man entfernt die Chlorwasserstoffsäure, indem man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme concentrirt. Es ist gut, sie im luftleeren Raum zu erwärmen, indem man zwischen der Flasche, welche sie enthält und der Luftpumpe eine lange mit Stücken von Kali angefüllte Röhre anbringt. Die saure syrupartige Flüssigkeit, welche zurückbleibt, wird sofort mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wobei sich ein beträchtlicher Niederschlag von phosphorigsaurem Baryt bildet, während das ätherphosphorigsaure Salz in Lösung bleibt. Die Flüssigkeit wird im luftleeren Raume zur Trockene verdampft und der Rückstand in absolutem Alkohol wieder gelöst, um die etwa vorhandenen Spuren von Chlorür zu entfernen. Die Lösung liefert, nochmals im luftleeren Raum verdampft, reinen ätherphosphorigsauren Baryt.

Dieses Salz krystallisirt nicht, es bildet eine weifse brüchige,

zerfliefsliche Masse. In Wasser und Alkohol ist es sehr löslich, die alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt. Im trocknen Zustande verändert es sich nicht an der Luft, aber seine wässerige Lösung wird bald sauer. Bei gehöriger Concentration setzen sich daraus nach und nach Krystalle von saurem phosphorigsaurem Baryt ab, während sich Alkohol bildet.

Bei erhöhter Temperatur zersetzt sich das Salz vollständig unter Aufblähen, anfangs entwickeln sich brennbare Producte in Folge der Zersetzung des Aethers, nachher tritt Phosphorwasserstoff auf. Es bleibt ein rother Rückstand, welcher aus einer kleinen Menge einer rothen phosphorartigen Materie und aus phosphorsaurem Baryt besteht.

Da dieses Salz nicht krystallisirt und wie es scheint, eine grofse Neigung hat, etwas Alkohol zurückzuhalten, so sind die Resultate der Analyse nicht zur Zufriedenheit ausgefallen; sie scheinen übrigens der Formel : $PHO_4 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_5 O \\ BaO \end{matrix} \right\}$ zu entsprechen.

Aetherphosphorigsaures Kali habe ich durch Zersetzung des vorigen Salzes mit schwefelsaurem Kali bereitet. Die Lösung desselben in dem luftleeren Raume concentrirt, bildet einen dicken Syrup, der nicht krystallisirte.

Aetherphosphorigsaures Bleioxyd erhält man durch Sättigen der aus dem Barytsalz dargestellten Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd und Abdampfen der Lösung im luftleeren Raume. Es besteht aus glänzenden, fettig anzufühlenden Flitterchen, welche an der Luft und im trocknen luftleeren Raume unveränderlich sind. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether. Ihre Lösung zersetzt sich nach längerer Zeit unter Abscheidung von phosphorigsaurem Salz.

Dieses Salz ist sehr bestimmt und hat bei der Analyse sehr genaue Resultate gegeben, welche in Procenten ausgedrückt, folgende sind :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnung
Kohlenstoff	11,04	11,45	—	—	—	11,23
Wasserstoff	2,82	2,86	—	—	—	2,81
Blei	—	—	48,23	48,41	—	48,49
Phosphor	—	—	—	—	14,85	14,98
Sauerstoff	—	—	—	—	—	22,49
						100,00.

Die Formel : $PHO_4 \left\{ \begin{matrix} C_8\ H_5\ O \\ PbO, \end{matrix} \right\}$ welche vollkommen mit den angeführten Zahlen übereinstimmt, drückt die Zusammensetzung des Salzes aus. Es kann als ein phosphorigsaures Salz betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Bleioxyd durch 1 Aeq. Aethyloxyd ersetzt ist.

Wenn seine Formel : $PO_3 \left\{ \begin{matrix} C_4\ H_5\ O \\ PbO \end{matrix} \right\}$ wäre, so hätte man 50,6 pC. Blei und nur 2,5 pC. Wasserstoff erhalten müssen; die zweite Analyse hätte in diesem Fall einen Ueberschufs von 0,032 Grm. Wasser gegeben, was nicht angenommen werden kann, da zur Vermeidung aller hygroscopischen Feuchtigkeit die Mengung der fein gepulverten Substanz mit Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre selbst mittelst eines spiralförmig gewundenen Eisendrahts vorgenommen wurde.

Aetherphosphorigsaures Kupferoxyd. — Dieses Salz stellte ich durch doppelte Zersetzung wie das Kalisalz dar. Es krystallisirt nicht und trocknet im luftleeren Raume zu einer blauen weichen und zerfliefslichen Masse ein, welche sich nach und nach unter Ausscheidung von metallischem Kupfer reducirt.

Amylphosphorigsaures Amyloxyd : $PHO_4\ 2\ C_{10}\ H_{11}\ O$. — Wenn man zu Fuselöl Phosphorchlorür bringt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff. Wenn man Sorge trägt, das Gefäfs, worin man operirt, abzukühlen, so hört die Reaction bald auf. Das Phosphorchlorür findet im Amyl-

alkohol nur 1 Aeq. leicht zersetzbares Wasser vor. Um eine vollständige Zersetzung von 1 Aeq. Phosphorchlorür herbeizuführen, sind 3 Aeq. Fuselöl nöthig. Hierbei bildet sich amylphosphorigsaures Amyloxyd, Amylchlorür und Chlorwasserstoff:

$$3(C_{10}H_{11}O,HO)+PCl_3=PHO_4,2C_{10}H_{11}O+C_{10}H_{11}Cl+2HCl.$$

Ich habe die Bildung von Amylchlorür bestätigt; ein Theil dieses Aethers geht mit den Chlorwasserstoffdämpfen weg, während ein anderer Theil mit dem Product gemischt bleibt und durch Erwärmen ausgetrieben werden kann.

Die angeführte Reaction ist niemals vollkommen. Der letzte Theil des Fuselöls bildet nur sehr schwierig Aether. Wenn man zur Darstellung des amylphosphorigsauren Amyloxyds Fuselöl und Phosphorchlorür in dem Verhältnifs anwenden wollte, wie es aus obiger Formel hervorgeht, so würde man ein mit einer bemerklichen Quantität Fuselöl verunreinigtes Product erhalten.

Um die letzten Theile dieses Körpers zu ätherificiren, ist es nöthig, einen Ueberschufs von Phosphorchlorür anzuwenden, welches sich löst, ohne eine Temperaturerhöhung zu veranlassen und dann die Mischung mit Wasser zu behandeln. Unter dem Einflufs des Chlorwasserstoffs und der entstehenden phosphorigen Säure, geht das Fuselöl vollständig in Aether über. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von phosphoriger Säure, erzeugt sich aufser dem amylphosphorigsauren Amyloxyd noch eine andere, an phosphoriger Säure reichere Verbindung, analog der Phosphorweinsäure, welche ich *amylphosphorige Säure* genannt habe.

Im Folgenden will ich die Bereitungsweise des amylphosphorigsauren Amyloxyds angeben. Man tröpfelt 1 Vol. Phosphorchlorür in 1 Vol. Fuselöl. Dieser Mischung setzt man vorsichtig Wasser zu, um den Ueberschufs des Phosphorchlorürs zu zersetzen. Man mufs langsam operiren und das Gefäfs, welches die Mischung enthält, sorgfältig abkühlen. Vernachlässigt man diese Vorsichtsmafsregeln, so erhält man ein unreines gefärbtes Product. Wenn die Reaction aufhört, setzt man der

Flüssigkeit ihr gleiches Volum Wasser zu, schüttelt um und überläfst sie sich selbst. Auf der Oberfläche sammelt sich eine ölige Schicht von amylphosphorigsaurem Amyloxyd und amylphosphoriger Säure. Man nimmt dieselbe ab, wäscht sie einigemal mit reinem Wasser, um die Chlorwasserstoffsäure wegzubringen und endlich mit kohlensaurer Natronlösung, um die amylphosphorige Säure zu trennen. Wenn die ölige Flüssigkeit sich gegen Lackmuspapier neutral zeigt, so besteht sie nur aus amylphosphorigsaurem Amyloxyd. Dasselbe wird völlig rein, wenn man es noch ein- bis zweimal mit reinem Wasser wäscht und mehrmals auf 80° — 90° im luftleeren Raume erhitzt, um das Wasser und das Amylchlorür zu entfernen. Durch Destilliren bei Luftabschlufs erhält man es vollkommen farblos, es ist indessen vorzuziehen, diese Operation nicht vorzunehmen, weil es dabei eine Veränderung erleidet. Der Rückstand der Destillation ist immer sauer und das Destillat Fuselölhaltig, wovon ich mich zu wiederholtenmalen durch die Analyse überzeugt habe.

Das amylphosphorigsaure Amyloxyd ist eine farblose oder gelblich gefärbte Flüssigkeit. Sein Geruch ist ziemlich schwach und erinnert an das Fuselöl, es schmeckt sehr scharf und unangenehm; sein specifisches Gewicht ist bei 19,5° = 0,967. Bei einer hohen Temperatur kocht es und zersetzt sich theilweise, weshalb es mir unmöglich war, seine Dampfdichtigkeit zu nehmen.

Es entzündet sich nicht bei Annäherung eines brennenden Körpers, wenn es nicht stark erhitzt ist. Ein damit getränktes Papier brennt mit einer weifsen Phosphorflamme und hinterläfst eine schwer einzuäschernde Kohle.

Wenn man seinen Dampf durch eine rothglühende Röhre leitet, so erzeugt es gasförmige Producte, unter welchen man Phosphorwasserstoff bemerkt. Längere Zeit an feuchter Luft oder in einem schlecht verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, wird es sauer, indem es sich theilweise zersetzt.

Diese Zersetzung wird sehr durch kochende Alkalilösungen beschleunigt. Hierbei destillirt Alkohol über und es bleibt Alkali an phosphorige Säure gebunden zurück. Salpetersäure wirkt sehr heftig auf diesen Amyläther ein. Bei der Destillation mit dieser Säure gehen Tropfen eines gelblichen Oeles über, während man einen deutlichen Geruch nach Baldriansäure bemerkt.

Kocht man den Aether mit salpetersaurem Silberoxyd, so wird dasselbe vollständig reducirt und man erhält eine schwarze, phosphorsaures Silberoxyd enthaltende Masse. Chlor absorbirt er in grofser Menge. Beim Beginn der Reaction erhitzt sich die Flüssigkeit unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas. Läfst man gleichzeitig Wärme oder Licht einwirken, so erhält man sehr chlorhaltige, farblose und zähe Producte, welche sich nach einiger Zeit unter Chlorwasserstoffentwickelung zersetzen. Im Dunkeln und bei 0° operirend, erhielt ich eine einfache Chlorverbindung, welche Gegenstand einer späteren Mittheilung seyn wird.

Die Analyse des amylphosphorigsauren Amyloxyds war nicht ohne Schwierigkeit. Der Kohlen- und Wasserstoff verbrennen leicht und lassen sich auf gewöhnliche Weise gut bestimmen. Dasselbe gilt nicht für den Phosphor. Beim Behandeln der Materie mit concentrirter Salzsäure erleidet man Verluste, sey diefs in Folge einer unvollkommenen Oxydation oder dadurch, dafs eine kleine Menge des Products verflüchtigt oder weggeschleudert wird. Dieses Verfahren hat mir niemals übereinstimmende Resultate gegeben. Ich versuchte zur Erreichung meines Zweckes den Aether mit kohlensaurem Natron und Salpeter zu zersetzen und die Phosphorsäure nach Berthier's Methode im Rückstand zu bestimmen. Ich gestehe, dafs ich vor diesen Schwierigkeiten zurückgeschreckt wäre, wenn mir nicht mein Lehrer die Wage anvertraut hätte, deren er sich zur Analyse der Luft bediente, womit es mir möglich war, ein weit einfacheres und genaueres Verfahren einzuschlagen. Ich verbrannte den Aether

mit reinem Kupferoxyd in einem Strom von Sauerstoffgas und bestimmte durch genaues Wägen vor und nach dem Experimente das Verhältnifs der von dem Oxyd gebundenen Phosphorsäure. Dieses Verfahren gab mir befriedigende Resultate. Da ich glaube, dafs es unter ähnlichen Umständen zur Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen dienen könne, so kann ich nicht umhin, die nöthigen Vorsichtsmafsregeln hier anzugeben.

Es ist unumgänglich nöthig, für diese Analyse weifses böhmisches Glas oder solches aus Plaine-de-Walch zu wählen, welches bei Rothglühhitze in seiner Form nicht geändert wird. Es versteht sich von selbst, dafs man reines Kupferoxyd anwendet, was man durch Glühen des salpetersauren Salzes erhält; ehe ich mich dessen bediente, trug ich immer Sorge, es in einem Strom von Sauerstoffgas zum Rothglühen zu erhitzen. Die Verbrennung mufs in einem Strom von reinem und trocknem Gas vor sich gehen, dann wollte man die Materie mit Kupferoxyd verbrennen und am Ende der Operation das reducirte Kupfer oxydiren, wie diefs bei den gewöhnlichen Analysen geschieht, so würde man nicht sicher seyn vor der Bildung von Kupferoxydul. Dieses würde, geschmolzen und zusammengebacken, der Einwirkung des Sauerstoffs entgehen. Bewerkstelligt man einen langsamen und ununterbrochenen Strom von Gas während der ganzen Dauer der Operation, so vermindert man den angegebenen Uebelstand, ohne dafs Verpuffungen entstehen.

Die gefundene procentische Zusammensetzung ist folgende :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	54,17	54,36	54,02	54,65	54,04
Wasserstoff	10,32	10,26	10,32	10,46	10,47.

	durch Salpetersäure	durch Sauerstoff
	VI.	VII.
Phosphor	11,75	13,06.

Eine andere Probe ergab :

	VIII.	IX.
Kohlenstoff	54,39	—
Wasserstoff	10,43	—
Phosphor	—	12,85.

Die Berechnung erfordert :

	PHO_4, 2 C_{10} H_{11} O
Kohlenstoff	53,81
Wasserstoff	10,31
Phosphor	14,34
Sauerstoff	21,54
	100,00.

Man bemerkt, dafs die Analysen einen kleinen Ueberschufs von Kohlenstoff gegeben haben, und dafs der gefundene Phosphor zu gering ist.

Dieser Umstand erklärt sich leicht durch die Gegenwart von etwas Fuselöl oder Amylchlorür in dem analysirten Product. Beide Körper sind an Kohlenstoff viel reicher als der Aether. Trotz der Unvollkommenheit eines so complexen und schwer zu reinigenden Körpers führen die obigen Analysen nothwendig zu der Formel :

$$PHO_4,\ 2\ C_{10}\ H_{11}\ O.$$

Wenn das amylphosphorigsaure Amyloxyd wasserfreie phosphorige Säure und folglich 1 Aeq. Wasser weniger als die obige Formel angiebt, so hätte man 56,1 pC. Kohlenstoff erhalten müssen, Zahlen, welche merklich von denen der Analyse abweichen.

Der amylphosphorigsaure Aether, im luftleeren Raume destillirt, gab zwischen 54,9 und 55,3 pC. Kohlenstoff, aber es ist evident, dafs es Fuselöl oder Zersetzungsproducte enthält, da der Destillationsrückstand immer sehr sauer ist.

Amylphosphorige Säure, (PHO_4 C_{10} H_{11} O, HO). — Diese Verbindung entspricht der ätherphosphorigen Säure. Sie bildet

sich zugleich mit dem amylphosphorigsauren Amyloxyd durch die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf das Fuselöl. Kohlensaures Natron bewirkt in der mit reinem Wasser gewaschenen ölartigen Flüssigkeit, welche sich bei seiner Reaction erzeugt, ein lebhaftes Aufbrausen. Die Säure löst sich und der Aether bleibt zurück, vorausgesetzt, dafs die Flüssigkeiten ein wenig verdünnt sind. Gegenfalls löst sich Alles auf. Verdünnt man aber mit Wasser, so ist es leicht, den Aether zu trennen, er scheidet sich in Tröpfchen ab und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Man trennt ihn durch Abgiefsen und Schütteln der wässerigen Lösung des amylphosphorigsauren Natrons mit gewöhnlichem Aether. Die wässerige Flüssigkeit wird sodann mit Salzsäure niedergeschlagen, wodurch eine bedeutende Trübung und Abscheidung einer öligen Schicht von amylphosphoriger Säure entsteht. Diese Flüssigkeit schwimmt oben auf, weil sie ein wenig Schwefeläther enthält. Ist diese verflüchtigt, so sammelt sich die Säure auf dem Boden des Gefäfses. Um sie von etwas anhängendem Chlornatrium zu trennen, löst man sie wieder in reinem Wasser auf und schlägt sie mit Salzsäure nieder. Man trennt nun die ölige Schichte von dem aufschwimmenden Wasser. Um die Säure rein zu erhalten, reicht es hin, sie gelinde zu erhitzen und dem luftleeren Raume auszusetzen, um Wasser und Spuren von Chlorwasserstoff zu verjagen. Sie ist eine ölige Flüssigkeit von gröfserer Dichtigkeit als das Wasser. Frisch bereitet ist sie fast geruchlos, schmeckt aber sehr sauer.

In der Wärme zersetzt sie sich und erzeugt Producte, welche mit rufsender Flamme brennen, während phosphorige Säure als Rückstand bleibt, welche sich bei erhöhter Temperatur in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerlegt. Frisch bereitet löst sie sich vollkommen in reinem Wasser auf, Salzsäure schlägt sie aus dieser Lösung nieder. Wenn man sie aus längerer Zeit aufbewahrtem Natronsalz niederschlägt, so löst sie sich nicht in

Wasser. Die längere Zeit aufbewahrte Säure selbst löst sich nie vollkommen in Wasser. Diese Lösung zersetzt sich dann auch schnell in Fuselöl und phosphorige Säure.

Die amylphosphorige Säure ist vollkommen löslich in Alkalien und löst kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen. Die Lösungen reduciren die Silbersalze. — Drei verschiedene Proben ergaben bei der Analyse folgenden Procentgehalt :

	I.	II.	III.	IV.	V.	berechnet
Kohlenstoff	39,17	39,34	39,75	39,60	—	39,21
Wasserstoff	8,58	8,53	8,61	8,48	—	8,49
Phosphor	—	—	—	—	19,72	20,91
Sauerstoff	—	—	—	—	—	31,39
						100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$PHO_4, C_{10} H_{11} O, HO.$$

Die Verbindungen, welche diese Säure mit Basen bildet, sind unbestimmt und zersetzen sich sehr leicht. Ich konnte das Kali- und Natronsalz nur in gelatinösem Zustand erhalten. Das Barytsalz trocknet im luftleeren Raume zu einer weichen Masse ein, welche zerfliefslich und in Wasser sehr löslich ist.

Das Bleisalz ist wenig löslich in Wasser und Alkohol. Es ist ein käsiger Niederschlag, welcher sich sogar im trocknen Zustande bald zersetzt und an feuchter Luft aufbewahrt, einen deutlichen Geruch nach Fuselöl verbreitet.

Schlufsfolgerungen.

Ich habe in dieser Abhandlung folgende Thatsachen mitgetheilt :

1) Die unterphosphorige Säure ist eine einbasische Säure; die Salze, welche sie mit den Basen bildet, enthalten alle 4 Aeq. Wasser.

2) Die phosphorige Säure ist eine zweibasische Säure.

3) Die neutralen phosphorigsauren Salze behalten wenigstens

1 Aeq. Wasser zurück, dessen Elemente innig mit denen der phosphorigen Säure vereinigt sind.

4) Die phosphorige Säure hat eine grofse Neigung saure Salze zu bilden, welche wenigstens 2 Aeq. Wasser enthalten.

5) Diese Säure bildet mit gewöhnlichem Alkohol und mit Fuselöl der Phosphorweinsäure analoge Säuren.

6) Sie vereinigt sich mit 2 Aeq. Amyloxyd zu amylphosphorigsaurem Amyloxyd.

7) Man findet auch in den Aetherverbindungen der phosphorigen Säure das zu ihrer Constitution nöthige Wasser wieder.

Aus diesen Thatsachen kann man folgende theoretische Schlüsse ziehen :

Nach Lavoisier's Theorie bilden alle Säuren des Phosphors eine Reihe, deren verschiedene Glieder durch Substitution von einander hergeleitet werden können. Die phosphorige Säure ist Phosphorsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist. In der unterphosphorigen Säure haben 2 Aeq. Wasserstoff den Platz von 2 Aeq. Sauerstoff eingenommen.

Phosphorsäure	$PO_5 + 3\ HO$
Phosphorige Säure	$P\ (HO_4) + 2\ HO$
Unterphosphorige Säure	$P\ (H_2\ O_3) + HO.$

Diese Relationen ergeben sich auf eben so evidente Weise, wenn man diese Säuren nach Davy's Theorie betrachtet. Man hat alsdann :

Einbasische Säuren	Zweibasische Säuren	Dreibasiche Säuren
PHO_6	$PH_2\ O_7$	$PH_3\ O_8$
Metaphosphorsäure.	Paraphosphorsäure.	Phosphorsäure.
$PH_2\ O_5$	$PH_3\ O_6$	»
Unbekannt.	Phosphorige Säure.	»
$PH_2\ O_4$	»	»
Unterphosphorige Säure.	»	»

Man sieht, dafs die Menge des Wasserstoffs constant bleibt für die unterphosphorige, phosphorige und Phosphorsäure, und dafs das Sättigungsvermögen mit dem Verhältnifs des Sauerstoffs zunimmt. Wenn man annimmt, dafs die unterphosphorige Säure aus der Metaphosphorsäure entsteht, so ist es leicht erklärlich, warum sie nur 1 Aeq. durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthält; eben so kann die phosphorige Säure, aus einer zweibasischen Säure entstehend, nur 2 Aeq. basischen Wasserstoff enthalten.

Es scheint hiernach, als wenn sich die Theorie von Davy besser zur Erklärung der in dieser Abhandlung besprochenen Thatsachen eigene, als diejenige von Lavoisier.

Die Formeln :

$$PH_2\ O_4,\ PH_3\ O_6 \text{ und } PH_3\ O_8,$$

welche die unterphosphorige, phosphorige und Phosphorsäure repräsentiren, sind übrigens unabhängig von jeder Hypothese über innere Anordnung der Moleküle. Heutzutage, wo die Fragen über die Moleküle noch so im Dunkeln sind, möchte wohl die einfachste Bezeichnung vorzuziehen seyn, welche doch sicherlich der directe Ausdruck der Analysen ist.

Ueber die medicinische Wirkung des Leberthrans und deren Ursachen;

von Prof. Dr. *Knapp*.

Schwerlich hat sich das Urtheil der praktischen Aerzte je so einstimmig für die Wirksamkeit eines Arzneimittels ausgesprochen, als diefs bei dem Leberthran der Fall ist. Auch hat sich seine Anwendung, gestützt auf die zahlreichen Erfolge und den ungetheilten Beifall, in's Ungeheuere ausgedehnt, um so

mehr, als die Patienten jedes Alters sich so leicht an dieses scheinbar widrige Mittel gewöhnen.

Ungleich widersprechender ist hingegen die Meinung der Sachkundigen über die Art, wie der Leberthran auf die Mischung der Säftemasse seinen heilenden Einfluſs geltend macht.

Bekanntlich sind die Ansichten des wissenschaftlichen Publikums, nachdem man schon längere Zeit die Ursache der Leberthranwirkung in dem Jodgehalt gesucht hatte, neuerdings, besonders durch Liebig, darauf hingelenkt worden, dieselbe einfach mit der Wirkung der fetten Nahrungsmittel im Allgemeinen zu identificiren. Die Verabreichung des Leberthrans in Krankheiten, die in einem gewissen Sinn auf einem Mangel an Kohlen- und Wasserstoff (Respirationsmittel) beruhen, wäre demnach im Wesentlichen nur eine vermehrte Zufuhr an einer sauerstoffarmen Substanz.

Seit Hopfer de l'Orme 1837 (veranlafst durch Hrn. M. Rth. Kopp) Jod im Leberthran gefunden, haben sich Hausmann, Herber, Martens, Lauten, Stein und Gmelin mit diesem Gegenstande beschäftigt; am meisten ist indessen unsere Kenntnifs durch die umfassende Untersuchung von de Jongh über die Leberthrane vermehrt worden. Im Allgemeinen hat sich herausgestellt, dafs die Leberthrane, welche in drei Sorten, den *braunen*, *blankbraunen* und *blanken* unterschieden werden, aus öl- und margarinsaurem Glyceryloxyd (dem eigentlichen Fette), Butter- und Essigsäure, mehreren Gallenbestandtheilen, ferner Jod, etwas Brom und (0,01 pC. nicht an Sauerstoff gebundenem) Phosphor bestehen. Dazu kommen noch Salze der Phosphorsäure, Schwefelsäure und des Chlors mit Kalk, Eisenoxyd, Bittererde und Natron, welche beim Einäschern zurückbleiben.

Die verschiedenen Beobachter sind in Bezug auf die Quantität des Jods zu sehr abweichenden Resultaten gelangt, was theils in der Natur des Thrans, theils und wohl noch mehr in der Schwierigkeit begründet seyn mag, womit solche Bestimmungen verknüpft sind.

De Jongh fand durch Verseifung und Einäscherung der Seife:

im braunen	im blankbraunen	im blanken
0,029 pC.	0,04 pC.	0,037 pC. Jod.

Die Salzmutterlauge von Unna in Westphalen enthält, um ein vergleichendes Beispiel zu geben, 0,029 pC., also einen ähnlichen Betrag an Jod.

Es ist darnach 1 Gran Jod in:

	braunem	blankbraunem	blankem
nach de Jongh	7 Unzen	5 Unzen	und 5½ Unze
nach Lauten dagegen	480 »	320 »	1013 »

Leberthran enthalten.

Nach de Jongh wäre mithin der Jodgehalt des Thrans (welcher nach Gmelin schon durch blofse Salzsäure ohne Oxydationsmittel abscheidbar und wahrscheinlich als unterjodigsaures Natron darin vorhanden ist) bedeutend genug, um eine medicinische Wirksamkeit davon zu erwarten, wenn anders dem Patienten nicht statt ächten Leberthrans gewöhnlicher Thran verabreicht wird, der gar kein Jod enthalten soll.

Was nun die entgegengesetzte Ansicht anbelangt, so wären vor allem, wenn man auf dem Wege der Beobachtung die mehr theoretischen Schlüsse auf Thatsachen zurückführen will, zwei Punkte zu ermitteln:

1) ob der Leberthran durch Fette von gleicher Verdaulichkeit, etwa Butter, ersetzt werden kann; und

2) ob der Leberthran im Laufe einer Kur wirklich mit seinem Fettgehalt in die Säftemasse übergeht, und nicht ganz oder theilweise von vornherein aus dem Organismus durch den Darmkanal wieder entfernt wird.

Den ersten Punkt der Entscheidung der Aerzte, als den competenten Richtern überlassend, hat es der Verf. dieser Notiz sich nun angelegen seyn lassen, eine sich gerade bietende Gelegenheit zu erfassen, um einen Beitrag zur Aufhellung des zweiten Punktes zu liefern.

Im Interesse des ärztlichen Lesers verdient vorbemerkt zu werden, dafs bei dem an tuberkulöser Beschaffenheit der Lunge leidenden Individuum (einem Mann von 30 Jahren und im Allgemeinen schwächlicher Constitution), die Verdauung an und für sich, und besonders während der Leberthrankur, im Verlauf welcher die nachstehenden Beobachtungen Statt fanden, doch vollkommen normal, in keiner Weise durch den Gebrauch des Thrans gestört war. Der behandelnde Arzt hätte nicht nöthig gefunden, andere Arzneien zu geben oder etwas wesentliches an Diät zu ändern, nur war der Genufs von Wein unterblieben, dafür aber reichlich Milch an die Stelle getreten. Uebrigens blieb der Patient in seiner gewohnten Thätigkeit und alle Verrichtungen, geistige wie körperliche, nahmen ihren Fortgang wie in gesundem Zustande.

In Folge der ärztlichen Verordnung waren nun :

7 Wochen lang = 49 Tage, täglich 6 Efslöffel *) = 2 Unze 5¼ dr.
29 „ „ = 203 „ „ 4 „ = 1 „ 6½ „

also im Ganzen in 252 Tagen 498¼ Unzen Leberthran genommen worden. Derselbe war von der blankbraunen Sorte und löste sich, wie natürlich, vollständig in Aether auf. Durch Verseifen von einigen Unzen davon, Aussalzen der Seife und Prüfung der mit Schwefelsäure neutralisirten und durch Krystallisation eingeengten Mutterlauge, blieb ein Rückstand in Lösung, welcher sehr deutliche Reaction auf Jod ergab.

Wenn von dem eingenommenen Thran ein Theil unverändert mit den Excrementen weggegangen wäre, so mufste sich dieser nothwendig durch Aether ausziehen lassen; um aber das Resultat noch beweiskräftiger zu machen, erschien es angemessen, ganz dasselbe Verfahren zur Vergleichung auch auf Excremente auszudehnen, bei denen gar kein Leberthran im Spiel war.

---

*) Ein Efslöffel voll beträgt im Mittel von mehreren Versuchen 217½ Gran.

1) Die Excremente einer einmaligen Entleerung von gewöhnlicher fester Beschaffenheit, wogen frisch 36 Drachmen; im Wasserbade zu einer spröden trocknen Masse eingedampft, nur noch 10½ Drachmen. Sie verloren mithin 71 pC. Wasser. Der Rückstand, mit Aether erschöpft, gab nach dem Verdampfen des ätherischen Auszugs 6,02 pC. einer grünen, nach Galle riechenden, in der Wärme schmelzbaren Materie, von der Consistenz des Wachses, und hinterliefs 17,37 pC. seines Gewichtes einer Asche, die mit Säuren nicht aufbrauste. Diese 36 Drachmen frischer Excremente bestanden also aus :

25,63	Drachmen	Wasser
0,63	»	Fettwachs (Aetherextract)
1,80	»	Asche
8,01	»	Rest
36,00.		

Zwischen dieser und der vorhergehenden Entleerung (nämlich in 24 Stunden) sind nur 14½ Drachmen Thran genommen worden. Mithin beträgt die tägliche Dosis Thran schon von vornherein mehr, als das Gewicht der trocknen Excremente von dieser Periode, und das Fett darin (abgesehen davon, dafs es mit Thran auch keine entfernte Aehnlichkeit hatte) nur 4 pC. jener Dosis.

2) Als Gegenversuch sind, nach einer Periode von zehn Tagen, während welcher die Thrankur ausgesetzt war, die Excremente einer Ausleerung auf gleiche Weise gesammelt und behandelt worden. Sie lieferten 16½ Drachm. trocknen Rückstand, woraus Aether 5,7 pC. einer der vorigen vollkommen gleichen wachsartigen Substanz auszog.

Sonach ist der Betrag desjenigen, was man möglicher Weise als Fett verrechnen kann, bei einer Dosis Thran von 14½ Drachme = 6 pC., bei Hinweglassung des Thrans = 5,7 *),

*) Im zweiten Versuch würde der Fettgehalt der Faeces im Ganzen 0,94 Drachmen betragen haben, also noch mehr wie beim ersten Versuch, wo Thran der Nahrung zugesetzt worden war. D. R.

d. h. selbst ohne Werth auf diese zufällige Gleichheit der Zahlen zu legen, ganz derselbe und im geringsten Fall 96 pC. des Thrans durch die Verdauung in die Säftemasse übergegangen.

Wie sehr bedeutend aber die dadurch bewirkte Vermehrung der Zufuhr an Respirationsmitteln ist, läfst sich leicht ermessen. Denn es sind im Leberthran 74 pC. gerechnet als Minimum, in je 4 Löffeln 2,7 Kohlenstoff, in je 6 Löffeln 4 Loth Kohlenstoff, welcher zu dem des laufenden Nahrungsquantums hinzugerechnet werden mufs. Hierzu kommt noch dafs der Kranke täglich, als weiteren Fettzuwachs seiner Nahrung, in zwei Schoppen Milch regelmäfsig an 3 Loth Butter genofs.

Es sind also zu Anfang der Kur täglich (abgesehen von dem Wasserstoff) 5,7 Loth, zu Ende 4,4 Loth Kohlenstoff mehr consumirt worden, welche ungefähr resp. $^1/_4$ und $^1/_5$ des eingeathmeten Sauerstoffs in Anspruch nehmen, sich also hoch genug belaufen, um von entschiedenem Einflufs seyn zu können.

Es mag hiernach jedem überlassen bleiben, sein eigenes Urtheil zu bilden und zu entscheiden, ob die Wirkung des Thrans seinem Jodgehalt oder seiner Eigenschaft als Respirationsmittel zugeschrieben werden mufs; dabei ist nun zu beachten, dafs jene 498¼ Unze Leberthran nach de Jongh 98 Gran Jod enthalten. Es mufste aber schon weniger Jod hingereicht haben, um den guten Erfolg hervorzubringen, weil die bedeutende Besserung, welche seitdem Stand gehalten (seit zwei Jahren), schon einige Zeit vor dem Ablauf jener neunmonatlichen Kur eingetreten war.

Meinestheils halte ich es für am wahrscheinlichsten, dafs man in diesem ausgezeichneten Heilmittel zu gleicher Zeit ein Jodpräparat und einen Respirationsstoff in einer der Verdauung sehr zugänglichen Form zu schätzen hat.

Ueber die düngende Kraft der Schwämme, nach einem von der Natur gelieferten Experimente;

von Prof. Dr. *Schlossberger.*

In einer mit Dr. Döpping im Jahre 1844 unternommenen Untersuchung über die Schwämme *), hatte ich aus ihrem Reichthum an Stickstoff und phosphorsauren Salzen auf ihre *hohe düngende* Kraft geschlossen, und eben damit auch vom Standpunkte des Chemikers aus den Nachweis geliefert, wie diese Art von kryptogamischen Gewächsen den *Boden* an seinen wichtigsten Bestandtheilen *erschöpfen* müsse.

Während meiner Anstellung in Edinburgh kam mir eine fast 40 Jahre alte Abhandlung von Hyde Wollaston zu Gesicht, die um so mehr Interesse darbot, als ihr Inhalt in Deutschland wenig oder nicht bekannt, und auch in England vergessen schien, während er doch ein von der Natur im Grofsen geliefertes hübsches Experiment bespricht, das die beste Bestätigung liefert zu obiger, aus der chemischen Analyse von mir hergeleiteten Annahme.

Wollaston bespricht nämlich in den philosoph. transact. 1807 die seltsame Erscheinung der auch bei uns nicht ganz seltenen sogenannten fairy rings (Hexenringe in einigen Theilen Deutschlands genannt), d. h. gröfsere oder kleinere, fast von aller Vegetation entblöfste kreisförmige Stellen, an deren äufserem Rande meist ein durch sein dunkles Grün und üppiges Wachsthum auffallender Grasring sichtbar ist. Diese Ringe haben im Munde des Volks viele abergläubische Deutungen erfahren, aber wie die neuere Physik den Blitz, Regenbogen und das

*) Diese Annal. Bd. LII S. 107.

Leuchten des Meers ihrer Poesie entkleidete, so hat auch die früher so mysteriöse Entstehungsweise der Feenringe durch den genialen W. eine eben so sinnreiche als einfache Erklärung gefunden.

Wollaston fand nämlich an der äufseren Umgrenzung solcher Ringe constant gewisse Pilze, wenn zu der passenden Jahreszeit gesucht wurde. Hieraus und aus der ferneren Beobachtung des fortdauernden excentrischen Wachsens dieser Kreise, schlofs er auf einen Kausalzusammenhang zwischen den Ringen und Pilzen, und setzte diesen dahin fest, dafs die Entstehung der Ringe von einer Gruppe von Pilzen als einem Centralpunkte ausgehe, die zu ihrem Gedeihen den Boden, auf dem sie wachsen, in *hohem Grade erschöpfen*. Die Wurzeln der Pilzvegetation des folgenden Jahres sind daher genöthigt, nach *aufsen hin sich auszutreiben* und neuen, noch nicht ausgesogenen Boden aufzusuchen. Dasselbe wiederholt sich im nächsten Jahre, und so entsteht allmälig ein grofser, von Pflanzenwuchs ganz entblöfster Kreis, an dessen Peripherie jedoch ein Grasring von besonders üppigem Grün sich vorfindet. Dieser erklärt sich aus der durch das Absterben der letzten Pilzvegetation vor sich gehenden reichen Düngung des Bodens, eine Düngung, die gerade durch das Verarmen eines anderen Theils des Bodens ihre Erklärung findet.

Die excentrische progressive Zunahme der Ringe wurde schon von Dr. Hutton am Arthurseath bei Edinburgh wahrgenommen, ohne dafs er auf die Production der Pilze dabei aufmerksam geworden wäre. Dr. Withering dagegen hatte die Verbindung zwischen den Ringen und den Pilzen aufgefafst, aber die Art des Wachsthums der Kreise übersehen. Versuche, das Wachsthum der Ringe durch Einschnitte u. s. w. zu bestimmen, stellten heraus, dafs die jährliche Ausdehnung der Kreise zwischen 8 Zoll und 2 Fufs betrug, je nach der Species des Schwamms, dem sie ihre Entstehung verdankten. Die Species,

von denen überhaupt ein Zusammenhang mit den Ringen bemerkt worden ist, sind Agaricus campestris, procerus, terreus, orcades und Lycoperdon bovista.

Merkwürdig war mir noch von meinem Freunde, Dr. Wilson, eine Stelle in Shakespeare bezeichnet zu sehen, woraus es gar nicht unwahrscheinlich wird, dafs schon dieser wundervolle Genius eine Beziehung zwischen den Feenringen und dem Wachsthum gewisser Pilze vermuthete.

Vorläufige Notiz über einige aus dem sogenannten Caseïn erhaltenen Substanzen;

von *Demselben.*

Frische Kuhmilch wurde nach Abnahme des gröfsten Theils des Rahms mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme coagulirt, durch Leinwand kolirt und der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure ausgespült, wobei er anfing gelatinös zu werden. Er wurde nun mit kaltem Wasser gewaschen und löste sich durch die geringe ihm anhängende Menge Säure, nach mehrtägigem Zusammenstehen mit Wasser, in gelinder Digestionstemperatur vollständig wieder auf, wobei nur noch Fett oben aufschwamm. Dieses wurde abgenommen und die Lösung durch Papier filtrirt; das Filtriren ging äufserst langsam, das Filtrat aber war ganz klar.

Das Filtrat wurde nun mit kohlensaurem Ammoniak präcipitirt, wozu eine sehr kleine Menge des letzteren hinreichte (ein Ueberschufs davon löste den Niederschlag wieder vollständig auf, aus welcher Lösung er durch Essigsäure wieder gefällt wurde). Das Abfiltriren des rein weifsen Präcipitats ging sehr langsam von Statten. Die auf dem Filtrum bleibende Substanz

(*A Casein*) wurde mit Alkohol und Aether behandelt, so lange diese Fett daraus aufnahmen, dann getrocknet und stellte jetzt eine rein weifse, etwas durchscheinende, sehr harte Materie dar, die sich erst bei etwa 130° C. vollständig vom Wasser befreien liefs. Sie glich auffallend dem sonst Casein genannten Stoffe und enthielt entschieden freien Schwefel. Zu concentrirter Salzsäure und Salpetersäure verhielt sie sich durchaus als Proteïnsubstanz. Beim Einäschern, welches nur nach mehrstündigem heftigen Glühen gelang, hinterliefs sie eine kleine Quantität, Phosphate enthaltender, weifser Asche.

Die von der eben angedeuteten Substanz A abfiltrirte Flüssigkeit war ganz klar und gab nun, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, auf's Neue einen weifsen Niederschlag, *Substanz* B. Ihre Quantität war bei weitem geringer als die der Substanz A. Sie liefs sich schnell abfiltriren, das Filtrat enthielt nicht unbedeutende Spuren organischer Materie, doch viel zu wenig, um irgend eine weitere Untersuchung darüber anstellen zu können. Die auf dem Filter gesammelte Substanz (B) wurde beim Behandeln mit kochendem Alkohol an den Kanten durchscheinend und gab entschieden eine kleine Menge davon an den letzteren ab, die dann auch beim Erkalten des Alkohols nicht daraus niederfiel, wohl aber durch Zusatz von viel Aether in Flocken sich niederschlug. Auch ihre Menge war so klein, dafs es mir unmöglich war, schon jetzt zu entscheiden, ob die Substanz B in heifsem Alkohol an sich etwas löslich sey, oder ob durch den letzteren etwa eine dritte Materie ausgezogen worden war.

Die Substanz B selbst wurde nach dem Kochen mit Alkohol noch mit Aether behandelt und dann bei 130° C. getrocknet. Jetzt war sie eine gelbliche durchscheinende, hornartig harte Substanz, die mit Salpetersäure gelb und dann auf Zusatz von Ammoniak hellgelb wurde, auch bei eintägigem Stehen mit concentrirter Salzsäure, sich schön violett färbte. Sehr merkwürdig

ist, dafs sie auf dem Silberblech, mit Aetzkali erhitzt, keine Spur eines Flecken giebt, also durchaus *keinen Schwefel* enthält.

Dagegen enthielt sie Chlor (Salzsäure) und gab bei einer vorläufigen Chlorbestimmung 2,61 pC. Salzsäure. Beim Einäschern hinterblieb ebenfalls ein fixer Rückstand. Eine Verbrennung mit einem Gemenge von Kupfer- und Bleioxyd und chlorsaurem Kali, ergab folgende Resultate :

0,6165 Grm. lieferten 1,1805 Kohlensäure = 52,64 pC. Kohlenstoff.

0,6165 Grm. lieferten 0,400 Wasser = 7,20 pC. Wasserstoff.

Eine Stickstoffbestimmung nach der Mulder'schen Methode hatte eine geringere Stickstoffmenge gegeben, als die Proteïnsubstanzen gewöhnlich enthalten; leider reichte die Menge der Substanz nicht hin, die Stickstoffbestimmung zu wiederholen.

Die bisher unter dem Namen Caseïn beschriebene Materie ist diesen vorläufigen Versuchen nach eine complicirte Substanz, wohl ein Gemenge verschiedener Proteïnkörper, zu deren Scheidung durch die Anwendung der angegebenen Agentien, von denen eine irgend zersetzende Einwirkung kaum wird vorausgesetzt werden können, ein einfacher Weg angedeutet scheint. Jedenfalls kommt eine schwefelfreie und eine schwefelhaltige Substanz in dem sogenannten Caseïn zusammen vor, und ich kann die Vermuthung nicht unterdrücken, ob nicht die *schwefelfreie Substanz den Membranen der Milchkügelchen* entspreche. Sowie es mir meine Verhältnisse gestatten, habe ich mir eine ausführliche Untersuchung der oben bezeichneten Materien, namentlich auch unter zu Rathezieben des Mikroscops beim Coaguliren der Milch u. s. w. vorgesetzt, wobei dann eine Vergleichung der Substanz B (hypothetischen Substanz der Zellenhaut der Milchkügelchen, mit dem sogenannten Globulin ihre geeignete Stelle finden dürfte.

Noch ist beizufügen, dafs Albumin und Fibrin ganz auf dieselbe Weise, wie es mit dem Caseïn geschah, behandelt, sich *nicht* in zwei verschiedene Materien trennen lassen. Dieses Verhalten des Milchcaseïns erinnert an die Zusammengesetztheit der Pflanzenkleber genannten Substanz.

Zum Schlusse ergreife ich diese Gelegenheit, Hrn. Prof. Mulder, unter dessen Anregung und Berathung ich die eben angegebenen Versuche angestellt habe, hiefür meinen wärmsten Dank öffentlich auszusprechen.

Ueber die Zusammensetzung des Fibrins; von *Demselben.*

Mulder hatte bei seinen Analysen des Fibrins wiederholt nie mehr als etwa 15,7 pC. Stickstoff erhalten. Dagegen fanden Dumas und Cahours in neueren, sehr zahlreichen Analysen des Blutfibrins vom Menschen und verschiedenen Thieren etwa 1 pC. Stickstoff mehr. Ich analysirte in Utrecht ein von Prof. Mulder selbst dargestelltes, auf das sorgfältigste von Fett befreites Fibrin aus Ochsenblut mit folgendem Resultate:

0,629 Grm. Fibrin gaben 1,2035 Kohlensäure = 52,42 C.
„ „ „ „ 0,3885 Wasser = 6,92 H.

Die Asche betrug 1,11 pC.

Die Stickstoffbestimmung geschah durch Verbrennung in dem mit Stickstoff gefüllten Apparate: 0,663 Grm. Substanz Stickstoff in der Röhre vor dem Experiment 55 C.C. bei 13° C. und 747,7 M.M. Bar.; nach dem Experiment 139 C.C. bei 10½° und 749,4 M.M.; also 15,51 pC. Stickstoff.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs Galle und Zucker, bei Abschlufs der Luft, nicht aufeinander wirken, dafs aber bei Luftzutritt die Zersetzung der Galle — die erhaltene Substanz ist doch wohl weiter nichts als ein Zersetzungsproduct der Galle — durch die Gegenwart des Zuckers beschleunigt wird. Ich bin gegenwärtig nicht im Stande, diese Versuche weiter zu verfolgen, so sehr ich bedaure, dafs das Resultat derselben ein rein negatives ist.

Harnstoff im Fruchtwasser;

von *Fr. Wöhler.*

Bei der Niederkunft einer gesunden Person trat vor der Geburt des Kindes die Blase unverletzt und gefüllt mit dem Fruchtwasser aus den Genitalien heraus. Sie wurde eigenhändig von meinem Collegen v. Siebold abgebunden und mir noch warm übergeben. Die darin enthaltene Flüssigkeit wurde gekocht zur Coagulation des Albumins, filtrirt, im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die Lösung durch Verdunsten concentrirt und dann mit Salpetersäure vermischt.

Hierdurch entstand nach kurzer Zeit eine unreine, aber charakteristische Krystallisation von salpetersaurem Harnstoff. Er wurde mit kohlensaurem Baryt zersetzt; aus der Masse konnte dann mit Alkohol unzweifelhafter reiner Harnstoff dargestellt werden.

Diese Thatsache beweist, dafs in dem menschlichen Fruchtwasser Harnstoff enthalten seyn kann. Rührte er von Harn her, den der Fötus, noch im Leibe der Mutter, gelassen hat, so

beweist sie, dafs in den Nieren des Fötus Harnstoff ausgesondert wird, noch ehe er Nahrung zu sich genommen hat.

Uebereinstimmend hiermit ist eine andere von mir gemachte Beobachtung, dafs ein kleiner Nierenstein von einem vor der Zeit und todt geborenen Fötus, aus Harnsäure bestand.

Ueber natürlich vorkommende phosphorsaure Ammoniaktalkerde;

von *G. L. Ulex.*

Bei dem Grundbau der Nicolaikirche zu Hamburg kam man auf eine 10 — 12 Fufs mächtige Schicht von einer bräunlich schwarzen Moorerde, die in einer Tiefe von 26 Fufs auf Sand lagerte und mit unzählig vielen, meist wohl ausgebildeten gröfseren und kleineren Krystallen erfüllt war. Manche dieser Krystalle haben 1 — 1¼ Zoll Länge bei ¼ Zoll Dicke und sind 1 bis fast 2 Grammen schwer.

Sie gehören zu dem zwei und zweigliedrigen System und bilden irregulär sechsseitige Prismen, an den Enden mit zwei Flächen zugeschärft. Viele sind durchsichtig, glasglänzend, von schwach gelblicher Farbe; die meisten aber enthalten fremde Materien eingeschlossen und sind dadurch mehr oder weniger schwarz und undurchsichtig. Sie sind etwas härter als Talk, werden aber von Steinsalz geritzt. Ihr specifisches Gewicht ist 1,7. An der Luft sind sie unveränderlich, in Wasser so gut wie unlöslich, daher ohne Geschmack.

Diese Krystalle sind, wie die Untersuchung gezeigt hat, die bekannte *phosphorsaure Ammoniaktalkerde* = $\dot{Mg}^3\,\ddot{P} + \dot{N}H^3 + 13\,\dot{H}$, das Salz, das so häufig die Substanz thierischer

Concretionen ausmacht. Da es hier in ausgebildeten, grofsen Krystallen als Mineral vorkommt, so wird dafür, nach dem um die Mineralogie so verdienten Minister v. Struve, der Name *Struvit* vorgeschlagen.

Beim Erhitzen entwickeln diese Krystalle viel Wasser und Ammoniak und hinterlassen, je nach ihrer Reinheit, 44,5 bis 45,3 pC. phosphorsaure Talkerde, die dabei das bekannte Verglimmungsphänomen zeigt. Vor dem Löthrohr schmelzen sie bei gutem Feuer zu einem farblosen Glase, das beim Erkalten zu einem weifsen Email erstarrt.

In Salzsäure sind sie löslich. Ammoniak fällt daraus das Salz wieder als pulverigen, krystallinischen Niederschlag. Eben so verhält sich ein geglühter Krystall, und die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird dann weder von schwefelsaurer Talkerde, noch von phosphorsaurem Natron gefällt.

Ueber der schwarzen Moorerde, welche diese Krystalle enthält, liegt, bedeckt von den obersten, reichlich mit Bauschutt vermengten Schichten, in einer Tiefe von 6 — 12 Fufs eine Menge mit Stroh vermengten Viehdüngers, der zwar schon sehr in Verwesung übergegangen, aber dennoch unverkennbar ist und der allmälig in jene schwarze Moorerde übergeht. Diese Moorerde bildet eine gleichförmige, zarte, geruchlose Masse, die nach dem Trocknen (wobei sie fast die Hälfte ihres Gewichts verliert) vom schweren, schwarzen Backtorf nicht zu unterscheiden ist. Hier und da enthält sie unzersetzte Pflanzenrudimente und Blaueisenerde (phosphorsaures Eisenoxydoxydul). Sie verbrennt mit leuchtender Flamme und beim Verglimmen riecht sie ganz wie Torf. Sie hinterläfst 20 — 30 pC. Asche.

100 Theile der bei 100° getrockneten torfartigen Masse enthielten :

2,0 in Aether lösliche Materie (besonders Chlorophyll).
1,5 „ Alkohol „ „ (Harz).
1,5 „ Wasser „ „ (huminsaure Salze).

36,0 in Kalilauge lösliche Materie (Humussäuren).

36,0 organischen Rückstand (Humin und Pflanzenfaser).

23,0 unorganischen Rückstand.

Dieser letztere bestand aus :

0,3 in Wasser löslichen Salzen (schwefelsauren Kali, Chlornatrium, ohne phosphorsaure Salze).

11,5 in Salzsäure löslichem (besonders Thonerde, phosphorsaure Kalk- und Talkerde, weniger Eisenoxyd und Gyps).

12,2 in Salzsäure unlöslichem (Sand und etwas eisenhaltigem Thon).

Diese schwarze Masse ist offenbar ein im Verlaufe von Jahrhunderten gebildetes Product der Fäulnifs und Verwesung, vorzüglich von Mist und flüssigen und festen Excrementen von Pferden und Rindvieh. In der Gegend, wo jetzt die Nicolaikirche gebaut wird, lag vor 800 Jahren die neue Burg, welche mit ganz Hamburg im Jahre 1072 von dem Wendenkönig Kruko verbrannt und zerstört wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der Burggraben nach Wiederaufbau der Stadt zur Aufnahme von Schutt und Mist diente, von dem die Einwohner, weil sie den Handel dem Ackerbau vorzogen, keinen nützlichen Gebrauch zu machen wufsten. So wurde nach und nach der Graben ausgefüllt und später zum Theil mit Häusern bebaut, während nur der kleinste Theil desselben, bis in die neuere Zeit, eine offene Kloake bildete. Unter dieser vorzugsweise finden sich in der Tiefe die Krystalle, die zunächst aus den Bestandtheilen des Harns ihren Ursprung genommen haben mögen.

Ueber eine angebliche Darstellung von Cyangas; von *N. Harzen-Müller.*

Im »Jahrbuch für praktische Pharmacie« Bd. X S. 311 findet sich das nachstehende, von B. Kolb aus Kirn angegebene Verfahren zur Darstellung von Cyangas mitgetheilt.

»Man hat bisher das Cyan nur aus Cyanquecksilber bereitet; es läfst sich aber sehr gut durch Erhitzen von 1 At. Kaliumeisencyanür, 1 At. Manganhyperoxyd und 2 At. doppelt schwefelsaurem Kali darstellen. Damit das anfangs sich bildende Wasser nicht das Zerspringen des Glases bewirke, erhitzt man im Anfange gelinde und setzt es bis zum Glühen des Gemisches fort. Die Ausbeute ist ziemlich reich zu nennen. Merkwürdig ist es, dafs das gebildete Gas, in eine Auflösung von Eisenoxydulsulphat geleitet, nur einen braunen Niederschlag bildet, welcher erst auf Zusatz von Salzsäure blau wird.“

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Will, über diese vermeintliche Cyangewinnung einige Versuche angestellt, deren Resultat, wie zu erwarten stand, mit der Angabe von Kolb sehr im Widerspruch steht und deren Mittheilung vielleicht nicht ohne Nutzen ist, da möglicherweise ein Chemiker sich veranlafst fände, die erwähnte Bereitungsweise des Cyans in Anwendung zu bringen.

Bekanntlich liefert Blutlaugensalz mit Braunstein für sich erhitzt cyansaures Kali; freie Cyansäure zerfällt in Kohlensäure und in Ammoniak. Beim Erhitzen von Blutlaugensalz mit einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure, entwickelt sich fast nur Kohlenoxyd, wefshalb Fownes hierauf eine einfache Darstellungsweise dieses Gases gründete; bei weniger Schwefelsäure ist dem Kohlenoxyd noch schweflige Säure und Blausäure beigemengt.

Erhitzt man eine Mischung von Blutlaugensalz, Braunstein und saurem schwefelsaurem Kali in dem von Kolb angegebenen Verhältnisse, so entwickeln sich Gase, die angezündet mit bläulichrother Flamme brennen und den charakteristischen Geruch der Blausäure besitzen; leitet man sie durch Kalk- oder Barytwasser, so entstehen reichliche Fällungen der kohlensauren Basen, und im Gasleitungsrohr zeigt sich ein krystallinisches Sublimat. Um alle bei dieser Zersetzung auftretenden Producte näher kennen zu lernen, wurde eine Glasröhre (wie sie zur Verbrennung organischer Substanzen dient) zu zwei Dritttheilen mit der Mischung angefüllt und mit einer Kugelröhre in Verbindung gebracht. An letztere wurde ein mit wenig Wasser gefüllter Kaliapparat angefügt und dieser endlich mit einem Gasleitungsrohr versehen, dessen Ende unter Quecksilber mündete.

Die bei der ersten gelinden Einwirkung der Wärme auftretenden Wasserdämpfe verdichteten sich in der Kugelröhre, bei verstärkter Hitze entwickelten sich Gase in beträchtlicher Menge, welche zum Theil von dem im Kaliapparate befindlichen Wasser aufgenommen wurden, gröfstentheils aber durch das Quecksilber entwichen. Als ich mich überzeugt halten durfte, dafs alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt sey, wurde eine Anzahl Cylinder mit Gas gefüllt und dieses mit Kalilauge in Berührung gebracht. Ein grofser Theil des Gases wurde, ohne Bräunung, von dieser absorbirt; es liefs sich in derselben keine Spur einer Cyanverbindung nachweisen. Die Quantität des im Kaliapparate enthaltenen Wassers war zu gering, als dafs es gröfsere Mengen von Cyan hätte zurückhalten können. Blausäure war in reichlicher Menge in diesem Wasser enthalten, es war hinreichend gewesen, die ganze freigewordene Quantität derselben aufzunehmen. In der unmittelbar an das Verbrennungsrohr sich anschliefsenden Kugelröhre hatten sich Krystalle von kohlensaurem Ammoniak gebildet, während die Kugel selbst eine wässerige Lösung von blausaurem Ammoniak enthielt.

Das von der Kalilauge nicht absorbirte Gas brannte mit schwacher, aber rein blauer Flamme, wie Kohlenoxyd. Mit erhitztem Kalium in Berührung gebracht, verschwand es theilweise und hinterliefs ein anderes Gas, welches sich bei weiterer Untersuchung als Stickgas auswies.

Die Zersetzungsproducte waren demnach: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickgas, Blausäure, blausaures und kohlensaures Ammoniak. Der geglühte Rückstand des Verbrennungsrohrs löste sich theilweise in Wasser; die Lösung reagirte alkalisch und gab auf Zusatz von Säuren eine beträchtliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff; ein Beweis, dafs auch der Sauerstoff der Schwefelsäure und des Kalis zur Oxydation des Kohlenstoffs des Cyans verwendet worden war.

Mit entwässertem Blutlaugensalz zeigten sich im Wesentlichen dieselben Producte; allmäliges oder rasches Erhitzen schien ebenfalls nur auf die Mengenverhältnisse der einzelnen Producte einen Einflufs auszuüben.

Es erklärt sich nun leicht, warum Kolb beim Einleiten seines vermeintlichen Cyangases in Eisenvitriollösung einen braunen, durch Salzsäure blau werdenden Niederschlag erhielt. Cyangas bringt, wenn es rein ist, in Eisenoxydulsalzen gar keine Fällung hervor.

Untersuchung einer antiken Bronze;

von *F. Knapp.*

Auf einer Reise in die Schiefergebirge des nördlichen Theils von Wales im letzten Sommer hatte ich Gelegenheit, in dem kleinen Ort Cerigue y Druidion eine keltische Streitaxt aus Bronze

zu acquiriren, welche seitdem der Sammlung des historischen Vereins in Darmstadt einverleibt worden. Diese (noch mit den Gufsnäthen versehene) Axt war dicht bei dem genannten Orte, also auf noch jetzt keltischem Boden, auf einem ehemaligen Schlachtfelde beim Torfstich gefunden worden und verdankt offenbar ihrer Lage in vermodernden Pflanzenresten einen so vollständigen Schutz gegen den grauen Rost, der sonst Gegenstände der Art so tief zu durchfressen pflegt. Die Form und Einrichtung der Waffe stimmte auffallend mit jener ebenfalls keltischen Axt (Spaltbeil) überein, welche bei Gieſsen vor einigen Jahren gefunden und von Dr. Fresenius untersucht worden *). Beiden fehlt das Oehr zur Befestigung des Stiels; dagegen ist der der Schneide entgegengesetzte hintere Theil mit zwei Längsfurchen von der halben Axtlänge versehen, welche deutlich für die Befestigungsweise der Handhabe sprechen, wie sie noch jetzt bei den Wilden Neuseeland's der Südseeinseln überhaupt und Nordamerika's gebräuchlich seyn soll. Die Handhaben sind bei diesen Völkerschaften von der Gestalt eines griechischen Γ; der kürzere Schenkel ist gespalten, die Axt in den Spalt eingeklemmt und das Ganze dann mit Pflanzenfäden verwickelt.

Die qualitative Analyse gab Zinn, Kupfer, Blei, Eisen, Nickel und Spuren von Zink zu erkennen. Zum Behuf der quantitativen Bestimmung, wurde nach der Trennung des Zinns das Kupfer und Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, letzteres als schwefelsaures Blei, das erstere als Oxyd mit Kali gefällt; aus der sauren Flüssigkeit geschah die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak, dann die des Nickeloxyds durch Kali. Die sehr geringe Menge Zink wurde nicht vom Nickeloxyd getrennt.

Es lieferten 1,141 Metall 0,900 Kupfer- und 0,140 Zinnoxyd; ferner 1,767 Metall .0,206 Zinnoxyd, 0,162 schwefelsaures Blei-

*) Diese Annal. Bd. LIII S. 136.

oxyd, 0,052 Eisenoxyd und 0,064 Nickeloxyd. Diefs ist in 100 Theilen :

	I.	II.	Fresenius fand :
Kupfer	78,92	—	92,65
Zinn	9,51	9,30	6,73
Blei	6,18	—	0,69
Nickel	2,83 (mit Spuren von Zink)		0,31
Eisen	1,96	—	0,28
	99,40		100,66.

Wenn man diese und die zahlreichen an a. O. veröffentlichten Resultate ähnlicher Untersuchungen gegeneinander hält, so ergiebt sich, dafs die alten Kelten nicht sowohl nach bestimmten auf Erfahrung gestützten Vorschriften gearbeitet, sondern mehr durch Tasten und auf's Ungefähr das weiche Kupfer mit Zinn und Blei versetzten, bis es hinreichend *hart* wurde. Denn bekanntlich sind es die Legirungen des Kupfers mit den genannten Metallen allein, welche einigermafsen den Stahl zu ersetzen vermögen, d. h. gerade wie der Stahl in einer weichen Grundmasse eine harte Legirung mechanisch vertheilt enthalten.

Den Eisengehalt als die Folge eines feinen Kunstgriffs der alten Waffenschmiede zu erklären, wie Dr. Fresenius gethan, ist wohl eben so gezwungen als gewagt, da eben die Alten bei dem damaligen Stande der Metallurgie sicher nicht im Stande waren, das Eisen aus der Legirung herauszulassen, wenn sie auch die Absicht gehabt hätten.

Was übrigens die Legirung von Cerigue y Druidion betrifft, so hat sie Aehnlichkeit mit dem in England gebräuchlichen Glockenmetall. Ihre Farbe ist ein fahles Gelb und die angefeilten Stellen liefsen merkwürdiger Weife keine Flecken von abgeschiedenem Blei erkennen, was sonst bei einem so hohen Gehalt dieses Metalls so leicht Statt zu finden pflegt.

Briefliche Mittheilung, Wein und Bier betreffend; von *A. Buchner* sen.

Es hat mich unangenehm überrascht, in Ihren geschätzten Annalen (Januarheft S. 125) zu lesen, dafs Sie mich für den Verfasser eines anonymen Artikels im »Bayerischen Landbothen« über Weingährung halten. Ich bin es der Hochachtung, die ich gegen Sie hege, und meiner Ehre schuldig, Sie zu bitten, Folgendes gleichfalls durch die Annalen der Oeffentlichkeit übergeben zu wollen.*)

Ueber Weingährung traue ich mir kein Urtheil zu, weil ich keine Erfahrung darüber besitze. Das genannte Volksblatt kenne ich nur dem Namen nach, ich bin weder Leser noch viel weniger Mitarbeiter desselben; so kam es also, dafs ich von dem gedachten Artikel, welcher wahrscheinlich aus Würzburg eingesandt worden ist, erst durch Ihre Annalen Kenntnifs erhielt.

Es gehört zu meinen Grundsätzen, über wissenschaftliche Gegenstände nur in wissenschaftlichen Blättern immer nur unter meinem Namen offen aufzutreten. Uebrigens mufs ich bekennen, dafs meine Hochachtung gegen Sie so grofs ist, dafs ich stolz darauf seyn könnte, Veranlassung zu finden, als wissenschaftlicher Opponent mit Ihnen offen in die Schranken zu treten; denn jene Charakterschwäche und Eitelkeit, welche sich für unfehlbar hält und keine wissenschaftliche Opposition vertragen kann, ist Ihnen eben so wenig eigen wie mir. Daher habe ich auch keinen Anstand genommen, meine Erfahrung und Ansicht über den Stickstoffgehalt des braunen Biers, worin ich mit Ihnen nicht ganz übereinstimme, ohne Rückhalt auszusprechen und Hrn. Dr. Baron v. Gorup zu veranlassen, die von mir angefangene Bieruntersuchung unter meinen Augen fortzusetzen. Sie hatten die

*) Ich bedauere es aufrichtig, Hrn. Hofrath Buchner als den Verf. des Artikels in dem baier'schen Landboten bezeichnet zu haben, und halte die Erklärung für meine Pflicht, dafs mir sein Name als Autor desselben von keinem Correspondenten genannt wurde. *J. L.*

Güte, in Ihren Annalen*) Notiz davon zu nehmen. Darin bin ich allerdings mit Ihnen einverstanden, dafs, wenn — wie ich nur als wahrscheinlich angenommen aber nicht völlig bewiesen habe — der gefundene geringe Stickstoffgehalt des Biers einer Proteïnverbindung angehört, derselbe zu unbedeutend ist, als dafs man daraus die bedeutende Nahrhaftigkeit des braunen Biers genügend erklären könnte, die, als durch tägliche Erfahrung bewiesen, bei uns allgemein angenommen wird, weil man eine Menge Handarbeiter beobachten kann, deren Nahrung fast nur aus Bier und Brod besteht; Fleisch essen diese Leute selten; dabei sind sie in der Regel gesund, gut genährt, von kräftigem Knochen- und Muskelbau, wie es schwerlich der Fall seyn könnte, wenn diese Menschen zu ihrem Brod nur Wasser oder Thee trinken würden. Es gehört zu den ausgemachten Thatsachen, die sich nicht wegdisputiren lassen, dafs der tägliche und reichliche Genufs eines starken braunen Biers die Blutbildung sehr befördert, (?) so dafs Personen, die sich den unmäfsigen Genufs dieses Getränkes zum Bedürfnifs gemacht haben, dabei sehr wenig feste Nahrung geniefsen, gewöhnlich an Vollblütigkeit, an einem zu dicken Blute, wie man sagt, leiden und sich defshalb jährlich einmal oder zweimal zur Ader lassen müssen. Was ist nun die nächste Ursache dieser vermehrten Blutbildung? Enthält das Bier selbst Blutbestandtheile in hinreichender Menge und in einer der Ernährung vorzüglich günstigen Verbindung? Oder wirkt die geringe Menge des stickstoffhaltigen Bierbestandtheils auf die übrigen Nahrungsmittel so auflösend und die Blutbildung und Ernährung befördernd, wie etwa dieselbe eine verhältnifsmäfsig grofse Menge Stärkmehl aufzulösen und in Dextrin und Zucker umzubilden vermag? Diese Fragen getraue ich mir nicht zu beantworten.

Meine Versuche über diesen Gegenstand sind durch andere

*) Aunal. Bd. LIV Heft 3 S. 373 — 375. Durch einen Druckfehler steht da L. A. Buchner statt J. A. Buchner.

Arbeiten unterbrochen worden; es würde mich freuen, wenn Sie einen Ihrer zahlreichen Schüler von bewährter Zuverlässigkeit veranlassen wollten, darüber gleichfalls Versuche anzustellen.

Bei einer solchen Reihe von Versuchen über das braune Gerstenbier, dürfen übrigens auch Aschenanalysen nicht vernachlässigt werden, weil die Ergebnisse derselben nicht nur wissenschaftliches Interesse haben, sondern auch polizeilich, ja in Bayern sogar strafrechtlich wichtig seyn können, wie folgender Fall beweiset. In Regensburg wurde (im October 1844) der Polizeibehörde angezeigt, dafs ein Bierbrauer sein sauer gewordenes Lagerbier mit Pottasche entsäuert habe; und in der That soll der Betrug bewiesen und der Betrüger bestraft worden seyn. Diefs gab Veranlassung, das Lagerbier auch aus andern Kellern, wo noch kein sauer gewordenes Bier vorhanden war, chemisch untersuchen zu lassen, namentlich bei einem Brauer, dessen Bier im vorzüglich guten Rufe stand und reichlich getrunken wurde, ohne den geringsten Verdacht zu erregen. Der Apotheker, welcher diese Bieruntersuchungen übernommen hatte, dampfte zwei Pfund Bier ab und erhielt ein Bierextract, welches — laut Untersuchungsprotokoll — alle guten Eigenschaften besafs und keinen Verdacht begründen konnte. Als aber dieses Extract zu Asche verbrannt wurde, erhielt man 10 — 15 Gran Asche, welche im Wasser löslich und kalihaltig war, und woraus der Apotheker 3 — 7 Gran kohlensaures Kali auf die bayerische Maafs (36 Unzen) Bier berechnete. — Wie aber das kohlensaure Kali als solches gefunden, oder vielleicht aus der alkalischen Reaction der Asche blofs erschlossen, und ob nicht das basisch phosphorsaure Kali der Bierasche für kohlensaures gehalten wurde, darüber steht nichts im Protocolle. Dieses Ergebnifs wurde sogleich als vollgültiger Beweis einer Verfälschung des fraglichen Biers mit Pottasche genommen, und weil der Polizeiarzt eine solche Fälschung als der Gesundheit schädlich erklärte und nach dem bayerischen Strafgesetzbuche jeder Betrug, der mit Gefahr

für Gesundheit und Leben Anderer verbunden ist, eine vier- bis achtjährige Arbeitshausstrafe nach sich zieht, so wurde der Untersuchungsact dem einschlägigen Gerichte übergeben.

Der Brauer, im Bewufstseyn seiner Unschuld, erwirkte bei der Polizeibehörde, dafs aus seinen, mit Beschlag belegten und amtlich versiegelten vollen Fässern Bierproben herausgehoben und unter Amtssiegel an mich zur Untersuchung nach München gesendet wurden.

Ich prüfte dieses Bier mit möglichster Sorfalt und Gewissenhaftigkeit, vergleichend mit dem Lagerbier aus dem Münchener Hofbrauhause, wo das ganze Braugeschäft von königl. Beamten überwacht wird, und Bierfälschung kaum Statt finden kann. Bierkenner, welchen ich das verdächtigte Regensburger Bier zu kosten gab, stimmten mit mir überein, dafs es ein vorzüglich gutes, gehaltvolles Bier war, welches durch die sinnlichen Merkmale und Wirkung auf die Gesundheit um so weniger Verdacht erregte, da es reich an Kohlensäure- und Alkoholgehalt war; denn es ist bekannt, dafs das Lagerbier beim Sauerwerden Kohlensäure und Alkohol verliert, indem sich Essigsäure bildet, und dafs ein Pottaschenzusatz dem rasch fortschreitenden Verderben keinen Einhalt zu thun vermag. Ich überzeugte mich, dafs das verdächtigte Bier nicht nur in Beziehung auf Kohlensäure und Alkohol gehaltvoller war, sondern auch durch's Abdampfen etwas mehr Bierextract lieferte, als das Hofbrauhausbier, und in demselben Verhältnisse etwas mehr Kalksalze enthielt, dafs aber dieser Kalkgehalt durchaus keinen Verdacht einer Verfälschung mit Pottasche begründete; denn das Regensburger Bier röthete auch nach völligem Austreiben der Kohlensäure durch's Eintrocknen den Lackmus sehr stark, wie diefs jedes gute Bier nach dem Einkochen thut. Diese Säure ist nach allen Merkmalen Milchsäure, obgleich auch, wie ich schon längst gefunden habe, die Essigsäure, selbst im besten Lagerbiere, nie ganz fehlt, denn wenn man das durch's Abdampfen concentrirte Bier mit verdünnter

Schwefelsäure destillirt, erhält man ein saures Wasser als Destillat, welches Essigsäure nebst Salzsäure enthält. Ich habe mich davon wiederholt überzeugt, indem ich das Destillat mit Kali sättigte und zur Trockne abdampfte. Wäre das Regensburger Bier mit Pottasche verfälscht gewesen, so hätte es wahrscheinlich, aufser Kohlensäure, keine andere freie Säure gehabt.

Zur steifen Pillenconsistenz abgedampft, lieferte das Regensburger 62 und das Münchner Hofbier 55 Extract von 1000 Gewichtstheilen Bier. Die beiden Extracte mit wässerigem Weingeist ausgezogen, zeigten mit Weinsäure einen dem normalen Bier entsprechenden Kaligehalt; denn 1000 Gran Regensburger Bier gaben 1,04 und 1000 Gran Münchner Bier 0,70 Gran Weinstein. Bekanntlich hat Dr. Pettenkofer sen. schon vor mehreren Jahren 1,037 Weinstein von 1000 Lagerbier aus dem Münchner Hofbrauhause erhalten *).

Bei dieser Biergeschichte bin ich nicht amtlich in Anspruch genommen worden, daher mein dem im Anklagzustand befindlichen Brauer abgegebenes Privatgutachten nur so viel bewirken konnte, dafs das einschlägige Medicinalcomité zu einer Revision der in erster Instanz geführten technischen Untersuchung aufgefordert wurde. Das Medicinalcomité bestätigte indessen in seinem Revisionsgutachten das Ergebnifs der polizeilich angeordneten Untersuchung und den daraus gezogenen Schlufs, dafs das fragliche Bier mit Pottasche verfälscht sey; es beschränkte jedoch den Grad der Schädlichkeit dieser präsumptiven Fälschung wegen der geringen Quantität des im Bier aufgefundenen Kali dahin, „dafs ein bereits sauer gewordenes Bier durch Entsäuerung mit Pottasche nicht schädlicher wird, als es schon im sauren Zustande war, und dafs die darin vorhandene geringe Menge an essigsaurem Kali nicht geradezu zu den giftigen Substanzen zu rechnen sey.“

*) Repert. f. d. Pharm. Bd. LXII S. 313 — 324.

Mit diesem, wenn auch gemilderten Ausspruche konnte sich der keiner Schuld bewufste Brauer nicht beruhigen, weil ihm an seinem Rechte und an seiner Ehre eben so gelegen war, wie an seinem Vermögen; denn in Folge des gedachten Obergutachtens wurde die eingeleitete Kriminaluntersuchung wieder auf die Stufe eines polizeilichen Vergehens herabgesetzt und der Brauer zur Vernichtung des amtlich versiegelten Biervorraths durch Auslassen und 40 Fl. Geldstrafe nebst Ersatz der Untersuchungskosten verurtheilt. Die Polizeibehörde verzögerte indessen die Execution, wahrscheinlich um dem Brauer Zeit zu gönnen, sein Recht auf anderem Wege zu suchen. Nach Verflufs von 11 Monaten gelang es ihm zu bewirken, dafs auf Verwendung des Hrn. Prof. Dr. Kaiser, welcher als Prüfungscommissär der Gewerbsschule nach Regensburg gekommen war, noch einmal einige Flaschen Bier aus den mit polizeilichem Beschlag belegten Fässern gehoben und unter Amtssiegel an den Centralverwaltungsausschufs des polytechnischen Vereins nach München gesendet wurden. Die neue Untersuchung wurde von Kaiser, Fuchs, Steinheil, Pettenkofer und Sedlmaier optisch-areometrisch, hallymetrisch und nach der gewöhnlichen Methode chemisch-analytisch durchgeführt, und zwar Punkt für Punkt vergleichend mit zwei Münchener Bieren von anerkannter Güte und Reinheit. Das Ergebnifs der mit gröfster Umsicht und Genauigkeit gepflogenen Untersuchungen war eine Bestätigung meines vor 11 Monaten abgegebenen Privatgutachtens. Das verdächtigte Regensburger Bier war nämlich nach so langer Zeit (beinahe 2 Jahre nachdem es gebrauet worden war), nach allen sinnlichen und chemischen Merkmalen völlig untadelhaft und normalmäfsig. 1000 Gran desselben lieferten 40 — 42,20 Gran absol. Alkohol, 53 — 54,80 Gran Extract (im völlig trockenem Zustande nach hallymetrischer Berechnung) und 16 Gran (dem Gewichte nach) Kohlensäure. Der mit Weinsäure daraus erzeugte Weinstein berechnete sich auf 1,91 — 2,29 von 1000 Gran Bier.

1000 Gran der damit verglichenen Münchener Biere lieferten 36,6 — 38,9 Gran absol. Alkohol, 51,8 — 57,6 Gran Extract (hallymetrisch bestimmt) und 16 Gran Kohlensäure dem Gewichte nach. Der erzeugte Weinstein berechnete sich auf 1,53 — 1,84 Gran von 1000 Gran Bier. Ich habe weniger Weinstein erhalten, weil ich in Berücksichtigung des Verdachts einer Statt gefundenen Entsäuerung des sauer gewordenen Biers mit Pottasche, also eines Gehalts von essigsaurem Kali, nicht das ganze Bierextract, sondern nur den mit Weingeist aufgelösten Theil desselben mit Weinsäure fällte.

Steinheil berechnete den Gesammtgehalt, welcher zur Darstellung der untersuchten Biere aus Malz und Hopfen genommen worden ist (den sogenannten Würzgehalt) auf 135 — 137 Gewichtstheile in 1000 Gewichtstheilen der verdächtigen Regensburger Biere aus verschiedenen Fässern, und auf 125 — 126 Gewichtstheile in 1000 Gewichtstheilen der damit verglichenen Münchener Lagerbiere. Das in den untersuchten Bieren enthaltene Kali wurde aus dem erzeugten Weinstein auf den Würzgehalt derselben berechnet; so ergab sich 1 Gewichtstheil Kali in 240 — 281 Gewichtstheilen der verdächtigten Regensburger Biere; und 1 Gewicht Kali in 272 Theilen der damit verglichenen Münchener Lagerbiere. Die darüber und über noch zwei andere Revisionen fehlerhafter Bieruntersuchungen publicirte sehr gründliche Abhandlung *) des Hrn. Prof. Kaiser bemerkt gelegentlich, dafs die untersuchten Biere nur wenig Kleber, aber viel Malzgummi enthalten haben; ferner, dafs sich der Kaligehalt theils nach der Beschaffenheit des dazu verwendeten Malzes und Hopfens und theils nach der Stärke des Biers richtet, also nicht constant seyn könne **); diefs stimmt auch mit meinen Erfahrungen überein.

*) Kunst- und Gewerbeblatt des polytechn. V. f. d. Königr. Baiern, 1845, S. 763 — 792.

**) Durchschnittlich wurden 21,6 Gran Kali auf 1 Baierisches Mafs (= 36 Unzen oder 17280 Gran) Bier berechnet. In der citirten Abhandlung

Schon vor 35 oder 36 Jahren habe ich Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, wie leicht der Chemiker bei polizeilichen Untersuchungen der künstlichen Getränke sich und andere täuschen und Ungerechtigkeiten veranlassen kann, wenn er nicht mit möglichster Umsicht und Unbefangenheit verfährt. Es hatte nämlich ein Biertrinker Diarrhöe bekommen, und sogleich wurde das getrunkene Bier als mit Pottasche verfälscht in Verdacht gezogen; ich erhielt den amtlichen Auftrag, es chemisch zu untersuchen. Die Lösung der Aufgabe stellte ich mir anfangs leichter vor, als sie wirklich war; weil ich von der Ueberzeugung ausging, dafs ein sauer gewordenes und dann mit Pottasche entsäuertes Bier ein in Weingeist lösliches Kalisalz enthalten müsse, was ich im echten Biere nicht vermuthete, weil die Malzasche kein kohlensaures Kali enthält. Als ich das verdächtige Bier vergleichend untersuchte mit einem notorisch guten Biere aus einer andern Brauerei und die Bierextracte mit Weingeist auszog, war ich sehr überrascht, überall beinahe dieselben Resultate zu erhalten; ich fand in beiden Bieren eine beträchtliche Menge eines in Weingeist löslichen Kalisalzes. Dieses fand ich nun im vorigen Jahre auch bei der vergleichenden Prüfung des verdächtigen Regensburger Biers neuerdings bestätiget.

Da nun die Gerstenasche nach den Analysen von Bichon, Köchlin und Erdmann kein kohlensaures Kali enthält, sondern dreibasisches phosphorsaures Kali, oder je nach Beschaffenheit des Bodens, worauf die Gerste gewachsen, auch Natron, nebst phosphorsaurer Magnesia und Kalk *), so sollte man zur Annahme berechtigt seyn, dafs in der Gerste und dem daraus er-

---

wird das Baierische Mafs Bier zu 53,89 Pariser Cubiczollen oder 17449 Gran angenommen; allein ich habe bei wiederholten Bieruntersuchungen gefunden, dafs das specifische Gewicht des alkohol- und kohlensäurereichen Lagerbieres das des Wassers nur wenig übertrifft, und dafs 1 Mafs selten über 36 Unzen wiegt, weil der Bierschaum zum Theil mitgemessen wird.

*) Ann. Bd L, S. 404 und 419. Bd. LIV, S. 347 — 355.

zeugten Malze kein pflanzensaures Salz vorhanden sey, welches in das Bier übergehen und aus demselben nach dem Verdunsten des Wassers mit Weingeist ausgezogen werden könnte. Was aus dem Hopfen demselben mitgetheilt wird, ist zu unbedeutend, als dafs es in Betracht gezogen werden dürfte, weil auf 1000 Gewichtstheile Bier kaum über 3 Theile Hopfen kommen; und doch steht die Thatsache fest, dafs aus dem sogenannten Bierextracte durch 70 bis 80procentigen Weingeist eine nicht ganz unbeträchtliche Menge Kalisalz ausgezogen wird.

Um die Frage zu beantworten, ob im Bier eine so beträchtliche Menge eines pflanzensauren Salzes enthalten sey, dafs es in der Bierasche als kohlensaures Salz auftreten könnte, habe ich sowohl vom Lagerbier, als auch vom gehaltreichen Winterbier das Extract zu Pulver zerrieben und durch allmäliges Eintragen in einen glühenden Platintiegel verbrannt. 1000 Theile Bierextract lieferten mir 34 — 39 Theile Asche. Da man nun weifs, dafs normalmäfsig gebrautes baierisches Bier in 1000 ungefähr 60 fixe Malz- und Hopfenbestandtheile enthält, so finden sich darin 2 Theile und wenig darüber Aschenbestandtheile. Diese leicht schmelzbare Bierasche schmeckt und reagirt allerdings so stark alkalisch, dafs man darin kohlensaures Kali annehmen könnte; aber kochender Weingeist nimmt davon keine alkalische Reaction an, und erwärmte Essigsäure entwickelt daraus keine Spur Kohlensäure; diese Bierasche besteht gröfstentheils aus dreibasischem phosphorsaurem Kali nebst phosphorsaurer Magnesia und Kalk und Chlorkalium. Eben so verhält sich die Asche des in Weingeist auflöslichen Antheils aus dem Bierextract; es ist auch darin weder Kalihydrat, noch kohlensaures Kali anzutreffen.

Ich habe mich bei meinen fortgesetzten Versuchen über diesen Gegenstand überzeugt, dafs der Weingeist von den genannten Salzen um so weniger aus dem abgedampften Biere auszieht, je geringer der Wassergehalt ist; denn als ich zu Pulver zerriebenes Bierextact mit 80procentigem Weingeist auszog,

erhielt ich von 1000 Gewichtstheilen des ersteren kaum 1 Theil Asche aus dem weingeistigen Auszuge. Dieser Auszug röthete stets eben so, wie der wässerige, das Lackmuspapier, was von freier Milchsäure herzurühren scheint, welche die in Weingeist unauflöslichen Phosphate darin auflöslich macht, und welche ich früher für Essigsäure gehalten hatte. Die Phosphorsäure dieser Verbindung wirkt in der Glühhitze auf das durch Milchsäure entstehende kohlensaure Kali auf eine Weise zersetzend, dafs die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird und basisches phosphorsaures Kali in der Asche bleibt.

Ich habe mich endlich überzeugt, dafs es so schwierig nicht ist, als es mir früher geschienen hatte, die Frage : ob ein Bier mit Pottasche oder Soda verfälscht sey oder nicht, mit Zuverlässigkeit zu beantworten, weil eine solche Fälschung nur vorgenommen wird, wenn sich im Lagerbier eine bedeutende Menge Essigsäure aus dem Alkohol gebildet hat, und weil dann essigsaure Salze vorhanden seyn müssen, die in Alkohol löslich sind, während die phosphorsauren Salze des Biers nur in sehr geringer Menge durch die freie Milchsäure aufgelöst werden, wenn man bei der Untersuchung 80 bis 85procentigen Alkohol anwendet und das Bier nicht, wie ich es früher gethan habe, nur bis zur Syrupconsistenz abdampft, wo noch so viel Wasser vorhanden ist, dafs die meisten Salze aufgelöst bleiben.

Das Princip, welches mich schon bei meinen ersten Bieruntersuchungen auf Verfälschung mit Pottasche oder Soda geleitet hatte, war also richtig, nur die Anwendung fehlerhaft; es ging also da ungefähr wie bei dem im vorigen Herbste zu Würzburg angestellten Weingährungsversuche.

Ueber den Zusammenhang der Temperaturveränderungen der Atmosphäre und der oberen Erdschichten mit der Entwickelung der Pflanzen; von *Dove* *).

In den tropischen Gegenden unterscheidet sich die mittlere Wärme eines Jahres nur unerheblich von der eines andern; hingegen ist die Menge des herabfallenden Regens in verschiedenen Jahren äufserst verschieden. Reiche Erndten oder mehr oder minder vollständiger Mifswachs ist die unmittelbare Folge dieser Unterschiede, nicht blofs da, wo die periodischen Ueberschwemmungen der Flüsse das Bedingende für die Entwickelung der Pflanzen sind, sondern auch auf Inseln, wo mächtige Ströme fehlen. Der Pflanzer in heifsen Klimaten bekümmert sich daher wenig um den Stand des Thermometers, das regelmäfsige Eintreten der Regenzeit ist für ihn von der gröfsten Bedeutung, nach ihm bestimmt er die Aussicht seines Ertrages.

In unsern Gegenden sind hingegen die Beziehungen zwischen der Wärme der Atmosphäre und den Vegetationsprocessen so innig, dafs einige Naturforscher behaupten, eine Pflanze trete bei dem Eintreten einer bestimmten Temperatur in ein bestimmtes Stadium der Entwickelung, oder sie müsse, um in dieses Stadium zu treten, vorher eine bestimmte Wärmesumme empfangen haben. Jene bestimmen daher die verschiedenen Stufen der Entwickelung nach den Ordinaten der jährlichen Temperaturcurve, diese nach der Quadratur des durch diese Ordinate begränzten Flächenraumes.

Es ist klar, dafs wenn unter gewissen Breiten die Temperaturverhältnisse der Atmosphäre als Hauptmoment in der Entwickelung der Pflanzen hervortreten, in andern ihr Feuchtig-

*) Bericht der Berliner Akademie Jan. 1846 S. 16.

keitszustand, nirgends eins dieser Momente ganz übersehen werden darf. Es kommt vielmehr darauf an, den Antheil zu bestimmen, welchen jedes derselben auf das Endresultat hat.

Pflanzengeographische Untersuchungen geben darüber nur geringen Aufschlufs. Die Meeresnähe steigert nämlich die Feuchtigkeit der Luft, vermindert durch Vervielfältigung trüber Tage die directe Einwirkung des Sonnenlichtes, stumpft aber aufserdem wegen der im Verdampfungsprocefs gebundenen und bei dem Frieren frei werdenden Wärme sowohl die Sommerwärme als Winterkälte ab. Spricht sich daher in der Verbreitung perennirender Gewächse, in der Weinkultur, den Baumgrenzen u. s. w. der Gegensatz des continentalen und Seeklimas entschieden aus, so mufs doch berücksichtigt werden, dafs, wenn wir bei dem Namen: Seeklima und Continentalklima, vorzugsweise die Temperaturverhältnisse im Auge haben, doch diese Namen indirect die Zusammenwirkung aller jener Ursachen umfassen, auf deren Sonderung es eben ankommt.

Die periodischen Veränderungen sind ebenfalls untauglich zur Beantwortung dieser Frage, weil in der Regel die einzelnen atmosphärischen Verhältnisse zu denselben Zeiten ihre respectiven Maxima und Minima erreichen.

Die nichtperiodischen Veränderungen versprechen dagegen einen directeren Aufschlufs.

Um den Zusammenhang der Wärmephänomene mit dem Pflanzenleben zu prüfen, mufs man nicht stehen bleiben bei den Angaben unserer im Schatten aufgehängten Thermometer. Die Pflanzen sind der freien Wirkung der Sonnenstrahlen und dem vollen Einflufs der nächtlichen Ausstrahlung unterworfen. Sie wurzeln im Boden, dessen Wärmeverhältnisse andere sind als die der freien Atmosphäre. Wenn die nichtperiodischen Veränderungen eingegrabener Thermometer parallel gehen den Temperaturveränderungen der Atmosphäre und den Oscillationen eines der Insolation und Ausstrahlung ausgesetzten Thermometers, so sieht man den Grund ein, warum die Vegetation in ihren Ano-

malien sich nach den Daten unserer meteorologischen Journale richtet; wenn aber die periodischen Veränderungen andere sind, so folgt unmittelbar daraus, dafs die Temperatur, welche einem bestimmten Stadium des Pflanzenlebens entspricht, nicht die ist, welche unsere gleichzeitigen Beobachtungsjournale angeben.

In einer der Akademie im Juli 1844 vorgelegten Arbeit (Bericht 1844 S. 284) ist bereits gezeigt worden, dafs die Temperatur des der Insolation und Ausstrahlung ausgesetzten Bodens, bestimmt durch ein Maximum- und Minimumthermometer, nur in den Wintermonaten mit der Temperatur der Atmosphäre übereinstimmt, wie sie durch ein Registerthermometer im Schatten ermittelt wird, hingegen in den Sommermonaten höher ausfällt. Die im Pflanzengarten von Chiswick bei London von 1816 bis 1840 angestellten Beobachtungen ergeben nämlich im Mittel für diesen Zeitraum in Fahrenheit'schen Graden :

	freie Luft.	Schatten.	Unt.
Januar	36,30	36,56	— 0,26
Februar	40,72	39,98	+ 0,74
März	45,27	42,83	+ 2,44
April	50,56	47,54	+ 3,02
Mai	61,31	54,63	+ 6,50
Juni	67,76	60,58	+ 7,18
Juli	71,09	63,43	+ 7,66
August	69,24	62,24	+ 7,00
Septemb.	62,79	56,94	+ 5,85
October	54,84	51,00	+ 3,84
Novemb.	44,33	43,40	+ 0,93
Decemb.	39,67	39,97	— 0,30

wobei vorläufig hat vorausgesetzt werden müssen, dafs die mittlere Temperatur des freien Bodens ebenfalls annäherungsweise durch das Mittel aus den täglichen Extremen bestimmt wird.

Dieser Ueberschufs der Temperatur des freien Bodens über die Temperatur im Schatten wird in einem continentalen Klima wahrscheinlich noch erheblicher seyn, denn aus der folgenden Tafel geht entschieden hervor, dafs die Insolation bei Tage vorzugsweise jenen Ueberschufs bedingt.

	Sonne.	Strahlung.	Unt.
Januar	45,62	26,97	18,65
Februar	52,95	28,48	24,47
März	60,76	29,77	30,99
April	68,79	32,32	36,47
Mai	84,19	38,07	46,12
Juni	90,32	45,20	45,12
Juli	94,29	47,88	46,41
August	92,00	46,48	45,52
Septemb.	83,04	42,53	40,51
October	72,00	37,67	34,33
Novemb.	56,20	32,46	23,74
Decemb.	48,75	30,58	18,17

Bei beschatteten Waldpflanzen ist daher ein Anschliefsen der Vegetationsgrenzen an die Linien gleicher Sommerwärme oder gleicher Winterkälte eher zu erwarten, als bei den Culturpflanzen, die so viel wie möglich der directen Wirkung der Sonne ausgesetzt werden.

Die Anomalien der Temperaturverhältnisse einzelner Jahre gehen hingegen fast stets parallel für das freie und das beschattete Thermometer, nur dafs die Abweichungen des ersteren merklich gröfser ausfallen. Als Beispiel möge das unverhältnifsmäfsig warme Jahr 1834 und das kalte 1838 dienen. Bezeichnet nämlich das positive Zeichen einen Ueberschufs über die normale Temperatur, das negative ein Herabsinken unter dieselbe, so findet sich :

	1834		1838	
	freie Luft.	Schatten.	freie Luft.	Schatten.
Januar	8,49	8,90	—8,96	—8,77
Februar	2,16	1,51	—7,56	—6,22
März	4,15	2,26	—3,08	—0,67
April	1,13	0,66	—5,81	—3,48
Mai	6,00	2,74	—4,06	—2,36
Juni	5,30	1,54	—3,27	—0,70
Juli	5,51	2,58	—3,16	—0,65
August	4,03	0,69	—2,71	—0,66
Septemb.	5,82	2,27	—2,61	—0,78
October	2,68	1,56	—2,97	—0,52
Novemb.	2,79	1,56	—1,54	—1,11
Decemb.	1,64	0,80	—1,56	—1,30

Daraus folgt, dafs in einem Jahr, dessen Temperatur zu niedrig ausfällt, sowohl der freie als der beschattete Boden weniger als seine normale Wärme empfängt, dafs der Nachtheil hingegen für den ersteren bedeutender ist als für den letzteren und ebenso der Gewinn in einem wärmeren Jahre.

Es fragt sich nun, welchen Antheil nimmt der Boden selbst an den normalen Witterungserscheinungen, bis zu welcher Tiefe macht sich eine ungewöhnliche Kälte oder Wärme geltend. Abgesehen davon, dafs die Wurzeln der Pflanzen stets der Temperatur des Bodens selbst unterworfen sind, müssen diese Erscheinungen schon defswegen von wesentlichem Einflufs seyn, weil in höheren Breiten die Zeit, wann der Boden im Frühjahr bestellt werden kann, hauptsächlich von der Tiefe abhängt, bis zu welcher der Frost eingedrungen ist. Welchen Einflufs die natürliche Schneedecke oder absichtliche Bedeckung darauf hat, konnte leider nicht untersucht werden, obgleich die nicht periodischen Veränderungen ein so unmittelbares Prüfungsmittel an die Hand geben, dafs sie gewifs für Untersuchungen der Art empfohlen werden können.

Die der Berechnung unterworfenen Beobachtungen sind die von Hrn. Quetelet in Brüssel angestellten. Sie sind sämmtlich für die Ausdehnung des Weingeistes in den Röhren corrigirt, geben also die Temperatur der Stelle, an welcher sich die Kugeln befinden. Die zehntägigen Mittel sind bestimmt aus dem zehnjährigen Zeitraume von 1834—1843 auf der Nordseite für Thermometer an der Oberfläche, in 0,19 0,75 1,00 3,90 und 7,80 Meter Tiefe; an der Südseite aus dem sechsjährigen Zeitraume 1838—1843 über der Oberfläche, unter derselben, in 0,05 0,10 0,15 0,30 0,60 und 0,80 Meter Tiefe. Jedes Instrument ist nur mit sich selbst verglichen und dadurch mögliche constante Fehler eliminirt. Ein positives Zeichen bedeutet, dafs in dem gegebenen Jahre die Temperatur um die gegebene Gröfse zu hoch war, ein negatives, dafs sie zu niedrig ausfiel, wobei das zehnjährige

Mittel als normale Temperatur genommen ist. Um eine Vergleichung gleichzeitiger Beobachtungen für die Nordseite und Südseite zu erhalten, sind die Monatsmittel der einzelnen Jahre 1838 bis 1844 beider Standorte mit den Mitteln von 1838—43 verglichen. Für eine höhere Breite wurden die Beobachtungen in Upsala berechnet, zehntägige Mittel vom December 1837 bis Juni 1842, die für die Temperatur der Röhren corrigirten Thermometer in 2, 4, 6, 10 schwedische Fufs Tiefe, eins aufserdem im Schatten in der Luft.

Das Ergebnifs dieser Untersuchung ist folgendes :

1. Die nicht periodischen Veränderungen nehmen mit der Tiefe an Umfang ab, sowohl die absoluten als mittleren, unter mittleren Veränderungen die Mittel aus den Abweichungen aller einzelnen Jahre vom allgemeinen Mittel des ganzen Zeitraums, unter absoluten den gröfsten Unterschied derselben verstanden. Diese waren nämlich in Brüssel :

	Mittlere Veränderungen 1834—1843 Cent.					*Absolute Veränderungen* 1834—1843 Cent.				
	Oberfl.	0,19	0,75	1,00	3,90	7,80	0,19	0,75	1,00	3,90	7,80
Januar 1	1,66	1,24	1,49	1,06	0,53	0,21	4,51	4,77	4,88	1,82	0,67
10	2,68	1,73	1,56	0,96	0,51	0,22	7,42	6,93	5,55	2,21	0,65
20	2,84	1,98	1,95	1,08	0,60	0,21	8,62	8,02	5,28	2,34	0,66
Febr. 1	2,29	1,76	2,03	1,09	0,58	0,19	6,03	6,10	4,30	2,16	0,62
10	1,72	1,86	2,26	0,72	0,55	0,19	6,07	6,95	4,83	1,95	0,58
20	2,28	1,59	2,03	0,88	0,53	0,19	6,81	6,75	3,38	2,46	0,65
März 1	2,77	1,69	1,79	0,84	0,51	0,21	8,50	6,45	3,65	2,54	0,78
10	1,27	0,49	1,15	0,88	0,57	0,17	2,55	4,36	2,83	2,37	0,80
20	1,89	1,13	1,11	0,43	0,50	0,22	5,18	3,29	2,45	2,18	0,91
April 1	2,18	1,18	1,02	0,59	0,43	0,24	5,59	3,91	2,55	1,73	0,91
10	1,44	1,10	1,22	0,73	0,36	0,23	4,62	5,22	3,33	1,50	0,86
20	1,58	0,91	1,14	0,48	0,37	0,22	4,55	4,06	2,21	1,31	0,78
Mai 1	1,89	1,35	1,03	0,56	0,38	0,23	5,49	4,38	2,02	1,16	0,75
10	2,11	1,55	1,46	0,72	0,37	0,22	5,63	5,80	3,19	1,15	0,78
20	1,68	0,80	1,10	0,72	0,38	0,23	2,96	4,90	3,00	1,47	0,75
Juni 1	1,97	1,31	1,22	0,56	0,36	0,25	4,61	4,71	2,86	1,53	0,71
10	1,80	1,80	1,54	0,60	0,33	0,18	6,65	6,19	2,29	1,72	0,69
20	1,75	1,55	1,75	0,59	0,47	0,16	5,66	5,89	2,37	2,39	0,67
Juli 1	2,32	1,47	1,68	0,56	0,42	0,18	4,91	5,73	2,44	1,65	0,66
10	2,18	1,84	1,95	0,84	0,40	0,17	7,18	6,33	3,43	1,47	0,66

	Oberfl.	0,19	0,75	1,00	3,90	7,80	0,19	0,75	1,00	3,90	7,80
Juli 20	2,68	1,89	2,07	0,84	0,43	0,16	7,02	7,74	3,54	1,39	0,61
August 1	1,78	1,33	1,95	0,93	0,45	0,16	6,51	7,46	4,06	1,41	0,62
10	2,49	1,46	1,64	0,82	0,49	0,17	6,19	6,47	3,59	1,58	0,63
20	1,23	1,02	1,46	0,92	0,52	0,17	3,74	5,49	2,99	1,59	0,61
Sept. 1	1,00	0,65	1,18	0,52	0,46	0,19	2,81	4,44	1,86	1,71	0,64
10	1,69	0,82	1,16	0,49	0,44	0,22	3,66	4,49	2,27	1,67	0,75
20	1,53	1,16	1,33	0,63	0,41	0,22	4,52	5,49	2,74	1,71	0,74
Oct. 1	1,58	1,00	1,42	0,64	0,42	0,23	4,59	5,79	2,04	1,66	0,70
10	1,77	1,59	1,68	0,65	0,40	0,23	5,14	7,06	3,07	1,55	0,75
20	1,10	1,24	1,81	0,74	0,43	0,22	5,34	5,49	2,61	1,55	0,75
Nov. 1	2,13	1,70	1,47	0,53	0,45	0,24	7,51	6,84	2,49	1,49	0,79
10	1,66	1,88	1,92	0,78	0,45	0,24	6,18	6,49	2,94	1,54	0,85
20	1,80	1,23	1,46	0,44	0,46	0,24	4,22	6,14	3,01	1,45	0,83
Dec. 1	2,17	1,33	1,30	0,61	0,46	0,24	5,40	6,00	2,28	1,53	0,74
10	1,93	0,89	1,20	0,79	0,48	0,22	4,53	5,38	3,00	1,57	0,71
20	2,92	1,67	1,45	0,82	0,46	0,20	7,22	4,79	4,46	1,40	0,62

2. Obgleich auch an der Oberfläche innerhalb längerer Zeiträume, sogar innerhalb eines ganzen Jahres, die Temperatur höher oder tiefer seyn kann als die normale, so sind doch diese Fälle selten, indem positive Zeichen mit negativen in der Regel öfters wechseln. Dieser Wechsel tritt in bedeutender Tiefe nur selten ein. In 24 Fufs Tiefe sind in Brüssel vom September 1830 bis Ende 1837 alle Differenzen positiv, vom April 1840 bis Ende 1843 alle negativ. Der besondere Witterungscharakter eines bestimmten längeren Zeitraums spricht sich also in gröfseren Tiefen durch eine ununterbrochene Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur aus. Die Beobachtungen in Upsala geben dasselbe Resultat.

3. Die in Brüssel auf der Südseite bis zu 0m 80 herabgehenden Thermometer zeigen in ihren nicht periodischen Aenderungen eine grofse Uebereinstimmung mit den an der Oberfläche erhaltenen, nur dafs ihr Spielraum sich vermindert und sie etwas später eintreten. Daraus folgt, dafs die Pflanzen, deren Wurzeln nicht über diese Tiefe eindringen, auch an diesen im allgemeinen analoge Anomalien erfahren, als an ihrem über der Erde befindlichen Theilen. In Upsala zeigt sich das verspätete Eintreffen normaler, an der Oberfläche zuerst eintretender Wärmeerschei-

nungen in der Tiefe, besonders im Frühling, am deutlichsten, während im Winter die Erdschichten, wahrscheinlich durch eine Schneedecke geschützt, einen verhältnifsmäfsig geringeren Antheil an den in freier Luft beobachteten anomalen Wärmeerscheinungen nehmen.

4. Da das in 1 Meter Tiefe befindliche Thermometer in Brüssel in dem Gange seiner nicht periodischen Veränderungen mitunter erhebliche Abweichung zeigt, so ist wahrscheinlich, dafs die Erde an bestimmten Stellen (durch gröfsere Auflockerung, Feuchtigkeit, dichtere Beschattung oder andere Ursachen) an den äufseren Veränderungen directeren Antheil nimmt, als an andern, wodurch sich vielleicht die Thatsache erläutern könnte, dafs verschiedene Individuen derselben Pflanze in den Stadien ihrer Entwickelung oft grofse Abweichungen zeigen.

5. Den für die trockenen Erdschichten gefundenen Ergebnissen schliefsen sich die an Quellen wahrgenommenen Erscheinungen sehr nahe an. Auch bei ziemlich constanten Quellen und zwar bei solchen, wo sich das Maximum der Sommerwärme und der Winterkälte auffallend verspätet, zeigen sich entsprechende Temperaturerniedrigungen oder Temperaturerhöhungen, wenn die Lufttemperatur in einem bestimmten Jahre ungewöhnlich niedrig oder hoch war. Als Beispiel möge Gosport dienen, die negativen Zeichen bedeuten das Erniedrigen der Temperatur im Jahre 1830 unter die in den beiden ersten Columnen gegebenen normalen.

Gosport (F.)

	Mittel.		1830.	
	Luft.	Quelle.	Luft.	Quelle.
Januar	37,70	50,91	—4,71	—2,76
Februar	41,76	49,68	—5,69	—2,73
März	46,20	49,41	—0,19	—2,18
April	50,54	49,50	—0,81	—1,64
Mai	56,67	50,03	—0,56	—1,52
Juni	61,71	51,21	—3,83	—1,41
Juli	64,57	52,73	—1,12	—1,71
August	62,70	54,13	—2,91	—1,36
Septbr.	59,06	54,98	—3,01	—1,66
October	53,90	54,96	—0,66	—1,64
Novbr.	46,92	53,74	+1,15	—0,78
Decbr.	43,41	52,72	—5,15	—1,14

Wenn nun, wie die bisherigen Untersuchungen zeigen, die nichtperiodischen Veränderungen eines der Insolation und Ausstrahlung frei ausgesetzten Thermometers sich anschliefsen an den Gang eines in dem Schatten aufgehängten, wenn die oberen Erdschichten, sie mögen nun trocken seyn oder von Wasseradern durchströmt, in ihren unregelmäfsigen Veränderungen ebenfalls parallel gehen den Anomalien der im Schatten beobachteten Luftwärme, so darf man erwarten, dafs die Vegetationsverhältnisse ebenfalls einen analogen Gang befolgen werden, wenn sie nämlich vorzugsweise durch die Temperatur bedingt werden. Diefs kann aber durch eine directe Vergleichung ermittelt werden.

In den von Eisenlohr im Jahre 1832 veröffentlichten Untersuchungen über das Klima von Karlsruhe findet sich für den Zeitraum von 1779 — 1830 für die einzelnen Jahre angegeben, wann die Schneeglöckchen, die Aprikosen, der Weinstock blühten, wann die Eiche (*Quercus robur*) sich belaubte und entlaubte, ferner die Zeit der ersten reifen Kirschen und Trauben und der Kornreife. Vergleicht man nun die Temperatur jedes Monats in den einzelnen Jahren mit der Temperatur desselben, wie sie sich als mittlere dieses Monats in dem ganzen Zeitraume ergiebt, ebenso das Eintreten eines bestimmten Stadiums im Pflanzenleben in jedem Jahre mit dem Eintreten desselben als Mittel des ganzen Zeitraums von 1779 — 1830, so wird sich unmittelbar ergeben, ob überhaupt ein Zusammenhang zwischen beiden vorhanden, ob ferner er sich in der gleichzeitigen Temperatur mehr ausspreche, als in der des vorhergegangenen Zeitraums.

Die ausgeführten Rechnungen ergeben das erstere, woraus hervorgeht, dafs eine Pflanze in ein bestimmtes Stadium der Entwickelung tritt, nicht sowohl wenn sie eine bestimmte Wärmesumme empfangen hat, als vielmehr wenn ein bestimmter Wärmegrad eintritt.

Als Beispiel möge das Jahr 1816 und 1822 dienen.

Im Mittel ergab sich nämlich :

	im Mittel	mittlere Abwch.	gröfste
Schneeglöckchen blühen	11. März	13,5 Tage	66 Tage
Aprikosen „	31. „	10,1 „	54 „
Eiche belaubt	3. April	7 „	37 „
Kirsche reif	28. Mai	7,2 „	35 „
Wein blüht	15. Juni	6,9 „	56 „
Getreide reif	11. Juli	5,6 „	39 „
Erste Trauben	3. Aug.	6,9 „	73 „
Eiche entlaubt	23. Oct.	8,9 „	37 „

Wärme. (Réaumur.)

	1816	1822	Unt.
Januar	+1,37	+2,61	—1,24
Februar	—1,90	+3,06	—4,96
März	—0,27	+4,04	—4,31
April	0,11	+1,59	—1,48
Mai	—2,29	+2,05	—4,34
Juni	—2,35	+3,90	—6,25
Juli	—2,58	+0,59	—3,17
August	—2,14	—0,12	—2,02
Septbr.	—0,90	+0,35	—1,25
October	—0,25	+1,27	—1,52
Novbr.	—2,06	+1,74	—3,80
Decbr.	+0,05	—1,43	+1,48

Vegetation. (Tage.)

		1816	1822	Unt.
März	Schneeglöckchen	—21	+31	54
April	Aprikosen	— 9	+26	35
Mai	Eiche	— 1	+13	14
Juni	Kirschen	—15	+20	35
Juli	Weinblüthe	—35	+21	56
August	Kornreife	—14	+21	35
Septbr.	Trauben	—38	+34	72
October	Laub	+ 1	+14	13

wo das Pluszeichen ein früheres Eintreten bezeichnet (mit Ausnahme des Entlaubens, wo das Zeichen die entgegengetzte Bedeutung hat), das Minuszeichen hingegen andeutet, um wie viel Tage die Vegetation sich verspätete. In der thermischen Tafel bedeutet ebenso Plus ein Ueberschufs über die normale Wärme, Minus ein Herabsinken unter dieselbe.

Analoge Resultate ergaben die Beobachtungsstationen in New-York und Würtemberg.

Was den Einfluſs des Niederschlags betrifft, so ist dieser im Winter ein fördernder, im Sommer ein die Temperatur erniedrigender. Daher entsprechen in Carlsruhe positive Zeichen der Regenmenge in der Regel negativen der Vegetation. Es zeigt sich aber verhältnifsmäfsig eine viel geringere Uebereinstimmung zwischen den Feuchtigkeitsverhältnissen und der Vegetation, als zwischen dieser und der Temperatur. Der Grund, dafs nasse Jahre in den Ruf gekommen sind, dafs sie vorzugsweise der Vegetation verderblich sind, liegt in einer andern Erscheinung. Im Jahr 1816 fiel das Maximum der Wärme wahrscheinlich nach Asien hin, denn Howard berichtet, dafs man in Riga und Danzig in derselben Zeit um Regen betete, in welcher Zeit in Paris Sonnenschein vom Himmel erfleht wurde. Im südlichen Rufsland war die Erndte daher äufserst ergiebig, Odessas jährliche Getreideausfuhr stieg von 1815 auf 1817 von 11 bis auf 38 Millionen. Europa war nämlich damals allein auf den Osten hingewiesen, denn da das Maximum der Kälte nach England fiel, so nahm Amerika daran Theil. Nun liegt, wie (Bericht 1845 S. 334) gezeigt worden ist, der Kältepol der Erde im Sommer nach Nordamerika hin, so dafs die Isotherme des Juli das Nordcap, Island, die Südspitze von Grönland und die Mitte von Labrador verbindet. Die hohen Temperaturen, welche zu dieser Zeit gleichzeitig in Asien hervortreten, bilden für die Luft dieser kalten Gegenden einen Anziehungsmittelpunkt, und defswegen tritt im Juni in der Regel unsere Regenzeit mit Nordwestwinden ein. Steigert sich nun in einem bestimmten Jahre dieses Verhältnifs, indem nämlich die Intensität der Kälte am temporären Kältepol zunimmt, und ebenso die Wärme in der Richtung nach Südost, so werden kalte Nordwestwinde noch dauernder vorherrschen und bei dem Uebergange vom Meere zum Land eine Trübung hervorrufen, welche der Einwirkung der Sonne erheblichen Eintrag thut. Es ist dann nicht sowohl die Quantität des Niederschlages bedeutend, als vielmehr der stets sich erneuernde Procefs der Condensation verderblich.

Die aus den früheren der Akademie vorgelegten Untersuchungen über die temporäre Verbreitung der Wärme auf der Oberfläche der Erde sich ergebende Thatsache, dafs stets Jahre niedriger Temperatur als Jahre des Miswachses sich zeigen, dafs dieser daher nie allgemein, sondern wegen der gleichzeitigen Compensation neben einander liegender Wärmeverhältnisse, in einem allgemeinen Sinne local sey, findet in den jetzt mitgetheilten Untersuchungen ihre nähere physische Begründung. Durch eine ähnliche Untersuchung über Zugvögel und Wanderthiere überhaupt würde sich entscheiden lassen, ob ihr frühes oder spätes Eintreffen und ihr Abzug sich nach der temporären Temperatur ihres Aufenthalts richtet, oder nach der Wärme des Ortes, nach welchem sie sich hinbegeben.

Ausgegeben den 11. April 1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LVIII. Bandes zweites Heft.

Ueber die Proteïntheorie;

von *N. Laskowski.*

Die eiweifsartigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere bieten, obgleich durch gewisse Reactionen individualisirt, in der Gesammtheit ihrer Eigenschaften eine so bedeutende Uebereinstimmung dar, zeigen bei der Elementaranalyse eine so sehr an Identität grenzende Aehnlichkeit in der procentischen Zusammensetzung, dafs man sie schon seit langer Zeit als Glieder einer und derselben Familie betrachtete und, da diese Bestandtheile anerkannt eine Hauptrolle in den lebenden Organismen spielen, vielseitig bemüht war, auf den Grund jener Aehnlichkeit und Verschiedenheit zu kommen.

Es hat sich in neuerer Zeit einer der ausgezeichnetsten Naturforscher mit dieser wichtigen Frage beschäftigt und sie in einer Weise beantwortet, die seinem schätzbaren Streben die allgemeinste Anerkennung verschaffte.

Nach Hrn. Mulder präexistirt bekanntlich in den eiweifsartigen Bestandtheilen der Thiere und Pflanzen ein Grundstoff, dem, nach seiner Ansicht, aller Kohlen-, Wasser-, Stick- und Sauerstoff dieser Bestandtheile, und zwar stets in demselben Verhältnisse, zukommt, während der Schwefel und Phosphor derselben, je nach der Natur der Substanz, in verschiedenen Proportionen auftritt.

Dieser Grundstoff ist nach Hrn. Mulder das von ihm zuerst angenommene Proteïn, zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12},$$

und die eiweifsartigen Körper sind, nach der Meinung desselben Chemikers, theils verschiedene Schwefelungsstufen des Proteïns, theils Phosphorschwefelproteïn, wie folgende, von Hrn. Mulder aufgestellten Formeln versinnlichen *):

Krystallin	15	Proteïn	+ S
Caseïn	10	»	+ S
Pflanzenleim	10	»	+ S_2
Fibrin	10	»	+ SP
Albumin aus Hühnereiern	10	»	+ SP
Albumin des Blutserums .	10	»	+ S_2P.

Die Ursache, welche den Verschiedenheiten und Aehnlichkeiten, die man in den Eigenschaften der eiweifsartigen Stoffe wahrnimmt, zu Grunde liegt, fand nun eine höchst einfache Erklärung, — eine Erklärung, die wir am besten aus den Worten des berühmten holländischen Chemikers selbst erfahren. »Ein unbefangener Beobachter, „sagt Hr. Mulder **),« kann nicht verkennen, dafs das Proteïn in den Pflanzen präexistirt und nicht erst durch das verdünnte Alkali, welches zu seiner Abscheidung dient, erzeugt wird. Die *Verbindungen*, welche in den Pflanzen vorkommen, stimmen in ihren Eigenschaften vollkommen mit denen des Proteïns selbst überein, wenn man *die* Eigenschaften ausnimmt, welche den mit dem Proteïn in den Pflanzen verbundenen Stoffen zukommen. Pflanzeneiweifs z. B., eine Proteïnverbindung von Schwefel und Phosphor, hat alle Eigenschaften mit dem Proteïn gemein, *diejenigen* ausgenommen, welche dem Schwefel und Phosphor angehören.«

---

*) Vers. einer allg. physiol. Chemie, von G. J. Mulder; nach d. Holländ. von Dr. H. Kolbe. S. 316.

**) Physiol. Chemie S. 302.

Wenn man nun hin und wieder von jenen Formeln auch blofs das hielt, was Berzelius*) über die von Hrn. Mulder angenommene Constitution des Albumins äufsert, sie seyen nämlich »nur eine von den Ansichtsformen, durch welche wir ein gegebenes analytisches Resultat für das Gedächtnifs vereinfachen,« so ist nichts desto weniger das Proteïn von den Meisten als eine Art organischen Radicals aufgenommen worden und schon manche Theorie ist auf diesem durch chemische Autorität fruchtbar gemachten Boden emporgesprofst.

Es gehört durchaus zum Verständnifs des Gegenstandes dieser Bemerkungen, dafs man eine genaue Einsicht in die Gründe erlange, welche zur Annahme eines Proteïns und der Formeln für die Proteïnverbindungen bewegen konnten; es sey mir daher vergönnt, mich hierüber einleitend auszusprechen.

Prüft man jene Gründe, so sieht man leicht ein, dafs Alles darauf beruhte, dafs man einen schwefel- (und phosphor-) freien eiweifsartigen Körper isolirt zu haben glaubte; denn Elementaranalyse und Atomgewichtsbestimmung gaben, ohne jenes Inductionsmittel, bei Körpern von so ähnlicher Zusammensetzung, denen man, um Atombrüche zu vermeiden, die riesenhaften Atomgewichte von mindestens 55 — 83 Tausend beigelegt hat**), blofs einen sehr zweideutigen Ausschlag.

---

*) Lehrb. 3te Aufl. Bd. IX. S. 48.

**) Eigentlich drücken die Mulder'schen Formeln der phosphorhaltigen Proteïnverbindungen blofs die Hälfte des möglichst kleinen Atomgewichts dieser Körper aus. Hr. Mulder schreibt nämlich seine Formeln nicht in Aequivalenten, sondern in Atomen, und nimmt in den phosphorhaltigen Proteïnverbindungen nur 1 At. Phosphor, d. h. ½ Aeq., an. Nach der gewöhnlichen Ansicht müfste man also die Formeln verdoppeln und man hätte dann: Fibrin und Eieralbumin = 20 $\overline{Pr}$ + S_3 P und Blutalbumin = 20 $\overline{Pr}$ + S_4 P. Das möglichst kleine Atomgewicht des Fibrins und Eieralbumins wäre demnach nicht 55692,6, sondern 111385,2, und das des Blutalbumins nicht 55893,8, sondern 111787,6. Um diese Verdoppelung nicht vornehmen

Lassen wir einstweilen das Proteïn selbst bei Seite, da es sich durch die Abwesenheit eines oder zweier Elemente in seiner Zusammensetzung von den sogenannten Proteinverbindungen unterscheiden soll, und betrachten wir, inwiefern die Elementaranalyse zur Annahme der oben angeführten Formeln der Proteïnverbindungen berechtigen konnte.

Wenn man bedenkt, dafs bei der aufserordentlich geringen Menge Schwefel, welche Hr. Mulder als in den eiweifsartigen Substanzen enthalten angiebt, eine Variation in der zweiten Decimale des Schwefelprocents schon einen sehr bedeutenden Einflufs auf die Atomenzahl der übrigen Elemente ausübt, so geht man wohl nicht zu weit, wenn man, sind die analytischen Belege nicht in grofser Zahl vorhanden, die Beschaffenheit der Formel unter solchen Umständen als ein Spiel des Zufalls betrachtet.

Welchen Grad von Genauigkeit mufs in der That nicht die Elementaranalyse besitzen, damit wir mit unseren gefundenen Procenten zwischen folgenden zweien, die nach Mulder'schen Formeln berechnet sind und sich blofs durch noch nicht $\frac{1}{8}$ pC. Schwefel unterscheiden, sicher wählen können?

	Caseïn.	*Krystallin.*
	Nach M's. Formel: $10(C_{40}H_{62}N_{10}O_{12})+S$.	Nach M's. Formel: $15(C_{40}H_{62}N_{10}O_{12})+S$.
Kohlenstoff	55,10	55,16
Wasserstoff	6,97	6,98
Stickstoff	15,95	15,97
Sauerstoff	21,62	21,65
Schwefel	0,36	0,24.

Die von Hrn. Mulder bei der Analyse dieser beiden Körper gefundenen Procente entsprechen nachstehenden Zahlen:

---

zu müssen, bediene ich mich hier auch der Atome (vergl. Berzelius, Lehrb. 3te Aufl. Bd. IX S. 48).

	Caseïn *) :	*Krystallin* **) :
Kohlenstoff	54,96	55,39
Wasserstoff	7,15	6,94
Stickstoff	15,80	16,51
Sauerstoff	21,73	20,91
Schwefel	0,36	0,25.

Verwandelt man diese letzteren Procente in Atome und vergleicht dieselben mit den von Hrn. Mulder angenommenen Formeln, so findet man in den nach den gefundenen Procenten berechneten Formeln für das Caseïn 20 At. Wasserstoff *zu viel*; für das Krystallin 17 At. Kohlenstoff, 36 At. Wasserstoff und 12 At. Sauerstoff *zu wenig* ***).

Die bei der Analyse des Krystallins gefundenen Procente enthalten mehr Kohlenstoff, als die berechneten, und doch erhält man, wie gesagt, bei der Berechnung der Formel 17 At. Kohlenstoff zu wenig. Hätte aber Hr. Mulder blofs 0,24 pC. Schwefel, statt 0,25 pC., gefunden, so bekäme man 7 At. Kohlenstoff mehr, als die Theorie verlangt. Defsgleichen würde man in diesem Falle 2 At. Wasserstoff und 6 At. Stickstoff zu viel und blofs 5 At. Sauerstoff zu wenig erhalten. Nach diesen Betrachtungen, die uns zeigen, dafs hier von einem einzigen Hundertel eines Procents Schwefel die An- oder Abwesenheit in der Formel von 24 At. Kohlenstoff, 38 At. Wasserstoff, 6 At. Stickstoff und 7 At. Sauerstoff, und mithin eine Erhöhung oder Herabsetzung des Atomgewichts des zu formulirenden Körpers um 3302 abhängen kann, darf man wohl, ohne der Autorität des

*) Physiol. Chem. S. 312.

**) Ebendas. S. 313.

***) Als Atomgewicht des Kohlenstoffs ist hier, wie es Hr. Mulder (Physiol. Chem. S. 304) verlangt, überall die Zahl 76,437 angenommen worden.

Hrn. Mulder zu nahe zu treten, eine gewisse Umsicht bei der Annahme seiner Formeln zeigen.

Es folgen jetzt die Resultate von Hrn. Mulder's Analysen, auf deren Grund er die Formeln der übrigen Proteïnverbindungen aufgestellt hat *).

	gefunden		
	Fibrin aus Ochsenblut	Albumin aus Eiern	Albumin aus Blutserum
Kohlenstoff	54,56	54,48	54,84
Wasserstoff	6,90	7,01	7,09
Stickstoff	15,72	15,70	15,83
Sauerstoff	22,13	22,00	21,23
Phosphor	0,33	0,43	0,33
Schwefel	0,36	0,38	0,68.

	berechnet			
	Fibrin u. Eieralbumin		Blutalbumin	
	At.		At.	
Kohlenstoff	400	54,90	400	54,70
Wasserstoff	620	6,95	620	6,92
Stickstoff	100	15,89	100	15,84
Sauerstoff	120	21,55	120	21,47
Phosphor	1	0,35	1	0,35
Schwefel	1	0,36	2	0,72.

Vergleicht man die eben angeführten gefundenen Procente mit den nach Hrn. Mulder's Formeln berechneten, so bemerkt man den interessanten Umstand, dafs, mit Ausnahme des Schwefels, die bei der Analyse des Fibrins und Eieralbumins gefundenen Procente viel mehr mit denen übereinstimmen, die nach

*) Annal. der Pharm. Bd. XXVIII S. 74; Phys. Chem. S. 312. Pflanzenleim, Phys. Chem. S. 308.

der Formel des Blutalbumins berechnet sind, als mit den ihrer eigenen Formel entsprechenden theoretischen Procenten, und, umgekehrt, passen die gefundenen Procente des Blutalbumins mehr zu den nach der Formel des Fibrins und Eieralbumins berechneten, als zu denen, die aus der Mulder'schen Formel des Blutalbumins abgeleitet sind.

Wir wollen jetzt die von Hrn. Mulder gefundenen Procente in Atome verwandeln (wobei wir, sowie es Hr. Mulder that, den in der geringsten Atomenzahl vorhandenen Körper = 1 At. setzen) und die hierbei entstehenden Formeln mit denen vergleichen, welche Hr. Mulder angenommen hat.

Beim Fibrin erhält man *zu viel*: 24 At. Kohlenstoff, 37 At. Wasserstoff, 6 At. Stickstoff, 12 At. Sauerstoff und $^1/_{15}$ At. Schwefel, deren Summe 3810 wiegt und also über $^2/_3$ At. Proteïn ausmacht.

Die gefundenen Procente des Eieralbumins geben (immer in Vergleich mit der von Hrn. Mulder angenommenen Formel) *zu wenig*: 23 At. Kohlenstoff, 26 At. Wasserstoff, 6 At. Stickstoff und 4 At. Sauerstoff. Die Summe dieser Atome wiegt 2819, oder so viel als $^1/_2$ At. Proteïn. Dieses $^1/_2$ At. Proteïn liefse sich vielleicht noch bequem herbeischaffen; wir finden aber ferner $^1/_6$ *At. Phosphor zu viel.* Warum ist nun dieses $^1/_6$ Atom eines hier so aufserordentlich einflufsreichen Bestandtheils vernachlässigt und dem Eieralbumin nicht eine andere Formel beigelegt worden, als dem Fibrin? Für eine und dieselbe Quantität sind ja im Fibrin 33 und im Eieralbumin 43 Theile Phosphor gefunden worden. Dafs man, trotz dieser enormen Differenz, in der Formel des Eieralbumins doch nur $^1/_6$ At. Phosphor zu viel erhält, hängt davon ab, dafs Hr. Mulder zugleich $^1/_{50}$ pC. Schwefel *mehr* bekam, als seine Theorie verlangt; denn sonst wäre schon $^1/_4$ At. Phosphor zu viel da. Hätte er nun aber, sowie es bei einer seiner Analysen des Pflan-

zenleims geschehen ist, $^1/_7$ pC. Schwefel *weniger* bekommen, so würde das im Eieralbumin gefundene überschüssige $^1/_{10}$ pC. Phosphor über 1 Atom ausmachen.

Beim Albumin des Blutserums finden wir *zu viel :* 26½ At. Kohlenstoff, 55 At. Wasserstoff, 6 At. Stickstoff und 6 At. Sauerstoff, deren Summe 3500 wiegt.

Wir haben eben gesehen, dafs, nach den Ergebnissen der Analyse, das Eieralbumin entweder mehr Phosphor, oder weniger Schwefel, als der Formel des Hrn. Mulder entspricht, enthält; denn setzt man die Atomenzahl sowohl des Schwefels als des Phosphors nicht = 1, so ist gleich Grund zu einer Multiplication der ganzen Formel vorhanden. Man hat aber, ungeachtet die Berechnung der gefundenen Procente zeigt, dafs in dem Eieralbumin die Atomenzahl des Schwefels sich zu der des Phosphors verhält = 5 : 6 (in Aequivalenten also = 5 : 3 *), dennoch die Zahl der Atome eines jeden dieser Elemente = 1 gesetzt, offenbar aus dem Grunde, weil man Fibrin und Eieralbumin unter eine und dieselbe Formel bringen wollte. — Es ist möglich, dafs diese Verfahrungsweise weder inconsequent, noch apodiktisch erscheinen kann; wenn man aber in einem Falle seiner Elementaranalyse eine so grofse Vollkommenheit zuschreibt, dafs man eine Differenz von $^1/_{10}$ pC., durch Aufstellung von zwei verschiedenen Formeln (Caseïn und Krystallin), für incorrigibel erklärt, warum hält man sich denn in einem anderen Falle für berechtigt, eine solche Differenz zu corrigiren?

Bei der Construction der Formel des Pflanzenleims ist dieses Corrigiren noch weit kräftiger geübt worden.

---

*) Oder ganz genau = 6 : 7 (in Aequivalenten = 12 : 7).

Pflanzenleim *) :

	gefunden		At.	berechnet
	a.	b.		
Kohlenstoff	54,75	54,93	400	54,89 .
Wasserstoff	6,99	7,11	620	6,94
Stickstoff	15,71	15,71	100	15,90
Sauerstoff	21,93	21,68	120	21,55
Schwefel	0,62	0,57	2	0,72.

Drückt man die gefundenen Procente durch Atome aus, setzt die Atomenzahl des Schwefels = 2 und vergleicht die hierdurch erhaltene Anzahl von Atomen der einzelnen Elemente mit der Anzahl derselben, aus der die Formel des Hrn. Mulder besteht, so findet man

bei a. zu viel : 65 At. Kohlenstoff, 106 At. Wasserstoff, 16 At. Stickstoff und 22 At. Sauerstoff. Da nun der Pflanzenleim nach Hrn. Mulder 10 At. Proteïn enthält, so ist entweder die Analyse schlecht, oder das in dem Pflanzenleim enthaltene Proteïn ist nicht nach der Formel : $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}$, sondern nach der Formel : $C_{46}\ H_{72}\ N_{11}\ O_{14}$ zusammengesetzt. Die Summe der Atome, die man, um die Formel :

$$10\ (C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12})\ S_2$$

zu bekommen, vernachlässigt hat, wiegt mehr als $1\frac{1}{2}$ At. Proteïn, nämlich 9246, und man hat mithin das gefundene Atomgewicht des Pflanzenleims um diese Zahl herabgesetzt.

Bei Berechnung der Analyse b. erhält man zu viel : 107 At. Kohlenstoff, 184 At. Wasserstoff, 25 At. Stickstoff und 33 At. Sauerstoff. Hiernach käme dem in dem Pflanzenleim enthaltenen Proteïn die Formel : $C_{51}\ H_{80}\ N_{12}\ O_{15}$ zu, und man hat, um die einmal für gut befundene Formel herauszukriegen, vom gefundenen Atomgewichte des Pflanzenleims die Zahl 14840, d. h. beinahe 3 At. Proteïn, wegcorrigiren müssen.

---

*) Physiol. Chemie S. 308.

Diese Thatsachen geben einen genügenden Begriff von der Entwickelungsgeschichte der Mulder'schen Formeln für die eiweifsartigen Körper.

Bevor wir aber zum Atomgewicht des Proteïns übergehen, dürften hier noch folgende Bemerkungen am rechten Orte seyn.

Bei der Berechnung aller obigen Procente und Formeln sind die alten Atomgewichte der Elemente zu Grunde gelegt worden. In seinem im Jahre 1844 erschienenen „Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie" hat Hr. Mulder die alten Atomgewichte beibehalten. Es ist gleichgültig, weswegen dieses geschehen ist; da man aber ein Aequivalent oder ein Atom jederzeit durch die Zahl ausdrückt, welche nach unseren jedesmaligen Erfahrungen der Wahrheit am nächsten zu stehen scheint, so mufs eine jede Formel, soll sie nicht blofs einen historischen Werth, sondern auch eine zeitgemäfse Anwendbarkeit haben, nach den allgemeiner angenommenen Atomgewichten verificirt werden.

Es folgen hier daher die gefundenen Mulder'schen Procente und Formeln, umgerechnet nach den neuern Atomgewichten des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Schwefels und Wasserstoffs (H = 1; C = 6; N = 14; S = 16).

	Caseïn	Krystallin	Fibrin	Eieralb.	Blutalb.	Pflanzenleim	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	54,207	54,629	53,810	53,731	54,086	53,998	54,175
Wasserstoff	7,160	6,950	6,910	7,020	7,100	7,009	7,120
Stickstoff	15,618	16,320	15,539	15,520	15,650	15,530	15,530
Sauerstoff	22,656	21,852	23,052	22,921	22,157	22,845	22,607
Phosphor	0,000	0,000	0,330	0,430	0,330	0,000	0,000
Schwefel	0,359	0,249	0,359	0,378	0,677	0,618	0,568.

In diesen Procenten finden wir überall $^3/_4$ pC. Kohlenstoff und beinahe $^1/_5$ pC. Stickstoff weniger, als in den nach den alten Atomgewichten berechneten; daher ist denn auch das Sauerstoffprocent mehr als um $^9/_{10}$ pC. gröfser, was in der Formel auf jedes Atom Proteïn 1 At. Sauerstoff ausmacht.

Die Formeln, die sich aus den durch die Analyse der eiweifsartigen Körper gefundenen Procenten berechnen, müssen, damit Hrn. Mulders Theorie bewahrheitet werde, nach Weglassung des Schwefels und Phosphors, beim Krystallin 15 Atomen Proteïn und bei den übrigen Proteïnverbindungen 10 Atomen Proteïn entsprechen; ein Fünfzehntel Krystallin oder ein Zehntel der andern Körper mufs also seyn = C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}, d. h. 1 At. Proteïn. Die gefundenen Formeln geben aber folgende Proteïne:

	Nach den alten Atomgewichten	Nach den neuen Atomgewichten
I.	C_{40} H_{64} N_{10} O_{13}	C_{40} H_{64} N_{10} O_{13}
II.	C_{39} H_{60} N_{10} O_{11}	C_{39} H_{60} N_{10} O_{12}
III.	C_{42} H_{66} N_{11} O_{13}	C_{42} H_{66} N_{11} O_{14}
IV.	C_{38} H_{59} N_{9} O_{11}	C_{38} H_{59} N_{9} O_{12}
V.	C_{43} H_{68} N_{11} O_{12}	C_{43} H_{68} N_{11} O_{13}
VI.	C_{47} H_{73} N_{11} O_{14}	C_{47} H_{73} N_{11} O_{15}
VII.	C_{51} H_{80} N_{12} O_{15}	C_{51} H_{80} N_{12} O_{16}
Mittel:	C_{43} H_{67} N_{10} O_{13}	Mittel: C_{43} H_{67} N_{10} O_{14}.

Man sieht, dafs alle diese Formeln weit entfernt sind, mit der von Hrn. Mulder angenommenen Formel des Proteïns C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} zu coïncidiren und also auch sehr wenig geeignet sind, die Richtigkeit seiner Ansicht über die Constitution der eiweifsartigen Körper darzuthun.

Es darf ferner nicht aufser Acht gelassen werden, dafs an eine Aufstellung von Formeln für die eiweifsartigen Körper nicht eher zu denken ist, als bis mit Genauigkeit ermittelt seyn wird, in welchen Quantitäten die nie fehlenden anorganischen Salze, namentlich der phosphorsaure Kalk, in diesen Körpern enthalten sind. Diese Kenntnifs geht uns aber noch ab, denn die Menge der mit den eiweifsartigen Körpern verbundenen, durch Wasser und Alkohol nicht entfernbaren Salze wird von den Chemikern verschieden angegeben.

Simon*) nahm Eiweifs, welches 6,6 pC. Asche hinterliefs, bereitete daraus Bleialbuminat, zersetzte dieses durch Schwefelwasserstoff und erhielt eine Albuminlösung, aus der das Albumin durch Wärme und die gewöhnlichen Fällungsmittel abgeschieden wurde; in diesem Albumin fand er 1,2 pC. phosphorsauren Kalk. Dr. Jul. Vogel**) erhielt aus dem Hühnereiweifs 2,33 pC. Asche, die gröfstentheils aus phosphorsaurem Kalk bestand und nur etwas schwefelsauren Kalk enthielt. Als Mittel von 2 Analysen erhielt er***): 52,02 Kohlenstoff, 7,22 Wasserstoff, 16,72 Stickstoff, 21,71 Sauerstoff und 2,33 Asche; als Mittel von 2 Analysen eines auf andere Weise dargestellten Hühnereiweifses, dessen Aschengehalt er nicht bestimmt hatte, bekam er: 51,25 Kohlenstoff, 6,91 Wasserstoff und 16,21 Stickstoff. Man kann nach diesen Resultaten annehmen, dafs die von Dr. Vogel zu verschiedener Zeit und auf verschiedene Art dargestellten Albuminportionen nahe dieselbe Quantität in Wasser unlöslicher anorganischer Stoffe enthielten. Hr. Mulder†) hat im Eieralbumin 2,03 pC. Asche gefunden. Hiernach müfsten seine Procente weniger Kohlenstoff u. s. w. angeben, als oben angeführt worden ist. Dr. Vogel äufsert sich hierüber folgendermafsen††): »Mulder giebt die Zusammensetzung des Eiweifses an: C 54,48. H 7,01. N 15,70. O 22,00. S u. P 0,81. Das unmittelbare Resultat seiner Analyse ist aber C 52,43. H 6,73. N 15,30. O 21,42. Asche 4,12. Die obige Formel (C_{400} H_{620} N_{100} O_{120} S P) ist dadurch entstanden, dafs er statt 4,12 pC. unorganischer Bestandtheile nur 0,81 pC., als die im Eiweifs enthaltene Menge von Schwefel und Phosphor für constant annahm.«

---

*) Handb. der angew. med. Chemie. I. Th. S. 64.

**) Annal. der Pharm. Bd. XXX, S. 23.

***) Ebendaselbst S. 26.

†) Ebend. Bd. XXIV, S. 262.

††) Ebend. Bd. XXX, S. 27.

Nach Berzelius*) giebt mit Lab coagulirtes Caseïn beim Verbrennen bis 6,5 pC. Asche, welche aus 6 pC. phosphorsaurem Kalk und aus 0,5 pC. kaustischem (oder, wenn nicht zu stark geglüht worden war, kohlensaurem) Kalk besteht und kein Alkali enthält. — Simon**) erhielt aus dem Caseïn der Kuhmilch 7 pC. Asche, aus dem der Frauenmilch 5 pC. Hr. Mulder fand***) im Caseïn 3,8 pC. Asche und nach seiner Ansicht soll †) dasselbe $2\,CaO, P_2O_5$ chemisch gebunden enthalten, was an 6 pC. ausmacht.††)

Die Asche des Fibrins besteht nach Simon†††) vorzugsweise aus phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk und enthält nach Berzelius*) keine Alkalien. Berzelius fand 0,66 pC. Asche; Simon 1,5 bis 2 pC.; Dr. Vogel**) 2,66 pC. Asche, bestehend aus phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk und verhältnifsmäfsig viel Eisenoxyd (letzteres findet man nach Berzelius nur dann, wenn das Blutroth unvollkommen ausgewaschen war). Hr. Mulder fand im Fibrin 8,5 pC. Salze; nach ihm kann man aber diesen Salzgehalt durch Kochen mit Alkohol auf 0,9 pC.

---

*) Lehrb. Bd. IX, S. 681.

**) Die Frauenmilch nach ihren chem. und physiol. Verhalten. Berlin 1838. S. 45.

***) Simons Handb. der angew. med. Chemie 1. Th. S. 95.

†) Berzelius Lehrb. 3. Aufl. Bd. IX, S. 682.

††) Dr. Vogel erhielt (Annal. der Pharm. Bd. XXX, S. 33) bei Verbrennung von Caseïn 21,454 pC. Asche. Das Caseïn zu diesem Versuche war auf die Weise dargestellt, dafs man den aus Buttermilch durch verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Niederschlag mit Wasser und kohlensaurem Baryt digerirte und das Filtrat bis zur Trockne abdampfte. Die grofse Menge der von Dr. Vogel erhaltenen Asche hatte allem Anschein nach ihren Grund in einem Gehalt an Baryt.

†††) Med. Chem. 1 Th. S. 36.

*) Lehrb. 3te Aufl. Bd. IX, S. 51.

**) Annal. der Pharm. Bd. XXX, S. 30.

reduciren.*) Derselbe Chemiker erhielt beim Verbrennen von Fibrin 0,77 pC. in Wasser unlöslicher Asche.**)

Alle diese Angaben, deren Zahl man leicht vermehren könnte, beweisen, dafs man mit den Formeln für die eiweisartigen Körper noch warten müsse. Wahrlich, es scheint, dafs wenn die übrigen Chemiker mit derselben Liebe, als Hr. Mulder, ans Werk des Formulirens hätten gehen wollen, ihnen schon seit Jahrzehnten Material hierzu vorliegt. Schon Scheele wufste, dafs mit Kalilauge behandeltes Albumin beim Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt; schon vor einem Vierteljahrhundert hat man sehr gute einzelne Aschenbestimmungen das Eiweifses gemacht und die zu jener Zeit von Gay-Lussac und Thénard ausgeführte Elementaranalyse des Albumins erfüllt uns mit Bewunderung für die Genauigkeit, mit welcher diese berühmten Naturforscher arbeiteten, wenn wir ihre Zahlen mit denen vergleichen, die man in neuerer Zeit mit unendlich vollkommneren Untersuchungsmitteln erhalten hat und wenn das Verdienst der Erkenntnifs der Identität der in den Pflanzen vorkommenden stickstoffhaltigen Substanzen mit den Blutbestandtheilen in der einfachen Analyse des Klebers gesucht wird, so mufs dasselbe Hrn. F. Marcet zugeschrieben werden. Man wird es verzeihen, wenn ich den Vergleich hier anstelle.

Im Albumin der Eier gefunden :

	Gay-Lussac u. Thénard***)		Dumas u. Cahours†)		Kleber T. Marcet††)
Kohlenstoff	52,88	—	53,37	—	55,7
Wasserstoff	7,54	—	7,10	—	7,8
Stickstoff	15,71	—	15,77	—	14,5
Sauerstoff u.s.w.	23,87	—	23,76	—	22,0.

*) Ann. der Pharm. Bd. XXIV, S. 260.

**) Berzelius Lehrb. 3te Aufl. Bd. IX, S. 51.

***) L. Gmelins Handb. der theor. Chemie 2te Aufl. 2ter Bd. S. 1501. Die Berechnung ist nach den neuen Atomgewichten gemacht.

†) Dumas, traité de Chimie, partie organique, t. III. p. 460.

††) L. Gmelin Handb. S. 1092. 1829.

Betrachten wir jetzt die von Hrn. Mulder gemachten Bestimmungen des Atomgewichts vom Proteïn.

Ueber einen Theil dieser Bestimmungen bemerkt Berzelius*) Folgendes: „Vergleichen wir das Atomgewicht 5529,528 mit den Zahlen, die aus den Verbindungen des Proteïns mit Bleioxyd und Silberoxyd hergeleitet werden, so stimmen sie weder unter sich, noch mit diesen Zahlen so überein, als man zu wünschen Grund haben könnte. 12,45 Bleioxyd geben das Atomgewicht des Proteïns zu 9806,28; 12,63 pC. Silberoxyd zu 10041,7 und 30,63 pC. Bleioxyd zu 3158,87. Hieraus ist es also klar, dafs noch fernere Versuche nöthig sind, um mit Sicherheit zu entscheiden, wie viel das Gewicht von einem Atom Proteïn beträgt.«

Hr. Mulder hat nun aufserdem bekanntlich das Atomgewicht des Proteïns noch durch Schwefelsäure, chlorige Säure und Gerbsäure bestimmt und hält nach diesen seinen Versuchen »die Formel des Proteïns $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$ für unumstöfslich;**)« wir werden aber sogleich sehen, dafs auch auf diese Bestimmungen die so eben angeführten Worte des grofsen Meisters passen.

Folgendes sind die von Hrn. Mulder gelieferten analytischen Belege für die Annahme, dafs das Atomgewicht des Proteïns = 5530 (5529,528) sey.

*Proteïnschwefelsäure.****)

	Gefunden I.		At.		Berechnet
Kohlenstoff	50,94	—	40	—	50,70
Wasserstoff	6,93	—	62	—	6,41
Stickstoff	15,08	—	10	—	14,68
Sauerstoff	18,74	—	12	—	19,90
Schwefelsäure	8,34	—	1	—	8,31.

*) Lehrb. 3te Aufl. Bd. IX, S. 31.

**) Physiol. Chemie S. 304.

***) Ann. der Pharm. Bd. XXVIII, S. 75 u. Phys. Chem. S. 304.

*Proteïnchlorige Säure.**)

	Gefunden				At.	Berechnet
	II.	III.	IV.	V.		
Kohlenstoff	48,54	48,80	48,70	49,17	40	48,76
Wasserstoff	6,15	6,28	6,06	6,39	62	6,16
Stickstoff	14,08	14,13	»	»	10	14,11
Sauerstoff	19,53	19,62	»	»	12	19,13
ChlorigeSäure	11,70	11,17	11,56	12,27	1	11,84.

*Proteïngerbsäure.***)

	Gefunden			At.	Berechnet
	VI.	VII.	VIII.		
Kohlenstoff	55,15	54,28	54,45	58	54,78
Wasserstoff	5,56	5,75	5,50	76	5,86
Stickstoff	10,63	(10,63?)	10,87	10	10,94
Sauerstoff	28,66	»	29,18	23	28,42.

Diese Resultate geben die nachstehenden Atomgewichte für das Proteïn :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.***)	VII.	VIII.
5508	5605	5906	5682	5310	5768	5724	5517.

Man sieht hieraus, dafs die gefundenen Atomgewichte des Proteïns eben so wenig untereinander, als mit dem theoretisch angenommenen Atomgewichte des Proteïns, nämlich mit der Zahl 5530 genau übereinstimmen.

---

*) Phys. Chem. S. 304.

**) Ann. der Pharm. Bd. XXXI, S. 130 und Phys. Chem. S. 304.

***) Aus den von Hrn. Mulder bei der Verbrennung der Proteïngerbsäure gefundenen Procenten habe ich das gefundene Atomgewicht des Proteïns folgendermafsen berechnet. Die gefundenen Procente, dividirt durch die Atomgewichte, geben (bei VI) : $C_{72,15}$ $H_{89,91}$ N_{12} $O_{28,66}$; die Atomenzahl des Stickstoffs $=$ 10 gesetzt, hat man : $C_{60,125}$ $H_{74,92166}$ N_{10} $O_{23,88833}$, wiegend 8331,4; hiervon abgezogen 2563,2 (d. h. das Atomgewicht von 1 Gerbsäure und 2 At. Wasser $=$ C_{18} H_{10} O_9 $+$ 2 aq.), erhält man die Zahl 5768,2. Auf dieselbe Art ist auch die Berechnung bei VII und VIII gemacht worden. Man vergl. Ann. der Pharm. Bd XXXI, S. 130.

Ich kann im Augenblicke nicht finden, aus welchen Substanzen das Proteïn für die Versuche I und VIII gewonnen war; es ist aber merkwürdig, dafs die übrigen gefundenen Atomgewichte, mit Ausnahme von V (die zu diesem Versuche verwandte proteïnchlorige Säure war aus Caseïn dargestellt), viel näher dem Atomgewichte derjenigen eiweifsartigen Substanzen stehen, aus denen die zur Atomgewichtsbestimmung genommene Verbindung bereitet war, als dem von Hrn. Mulder angenommenen Atomgewichte des Proteïns selbst; — ein Umstand, der vielleicht darin einige Erklärung finden dürfte, was unten über die Nichtschwefelhaltigkeit des Proteïns bemerkt werden wird.

Es versteht sich von selbst, dafs man, um den Vergleich anzustellen, die gefundenen Atomgewichte des Proteïns, so wie das theoretische, verzehnfachen mufs.

Die proteïnchlorige Säure zu den Versuchen II und III war aus Hühnereiweifs dargestellt und die zum Versuch IV aus Fibrin *); die Proteïngerbsäure zu den Versuchen VI und VII war durch Präcipitation von Eiweifs mittelst Gerbsäure bereitet worden. **)

Gefundene Atomgewichte	Atomg. d. Eieralbumins u. d. Fibrins	Theoret. Atomg. d. Proteïns.
II. 56050		
III. 59060		
IV. 56820	55692	55295
VI. 57680		
VII. 57240.		

Wenn man das bisher Angeführte flüchtig überlegt, so mufs man es wahrhaft entmuthigend finden, dafs die eifrigen und schönen Bestrebungen eines so geschickten Experimentators blofs durch so schwankende Resultate belohnt worden sind. Die Ursache hiervon ist gewifs gröfstentheils objectiv: jeder Che-

*) Physiol. Chem. S. 304.

**) Ann. d. Pharm. Bd. XXXI, S. 129.

miker kennt das aufserordentlich Schwierige in der Untersuchung der eiweifsartigen Körper, die, als Gruppe betrachtet, in der ganzen Kette der chemischen Verbindungen vielleicht zu den am allerschärfsten charakterisirten gehören, die aber durch einen beharrlichen Amorphismus, durch eine noch im Dunkeln liegende Wandelbarkeit ihrer Eigenschaften, die bisherigen Bemühungen, die einzelnen Glieder dieser Gruppe genau zu bestimmen, entkräftet haben.

Die grofsen Abweichungen, die wir bei Berechnung von zwei Mulder'schen Analysen einer und derselben Substanz in der Atomzahl der Elemente finden, und der hieraus nothwendig entspringende Widerspruch zwischen theoretischer und wirklich gefundener Formel, — Alles dieses hat seinen Grund lediglich in einer mangelhaften quantitativen Bestimmung des Schwefels *). Es wäre die gröfste Ungerechtigkeit von der Welt, wenn man, sich mit den oben hervorgehobenen Differenzen begnügend, die Ursache dieser Differenzen in einer Ungenauigkeit der Mulder'schen Elementaranalysen überhaupt voraussetzen wollte. Man werfe einen Blick auf die von Hrn. Mulder gefundenen Zahlen, und man wird sich überzeugen, dafs, läfst man den Schwefel aufser Acht, seine Analysen sicherlich zu den besten gehören, welche die organische Chemie aufzuweisen hat. Blofs in Bezug auf den Schwefel stimmen die Analysen des Hrn. Mulder in der That sehr wenig überein, denn sie geben z. B. beim Pflanzenleim für eine und dieselbe Quantität dieses Körpers ein Mal 57 Th. Schwefel, das andere Mal 62 Th., während Hrn.

*) Ich führe den Phosphor defswegen nicht immer mit an, weil 1) blofs der Schwefel in allen von Hrn. Mulder formulirten Proteïnverbindungen enthalten ist; weil 2) nach Hrn. Mulder's Formeln der Schwefel fast in allen diesen Verbindungen in der kleinsten Atomenzahl vorkommt und weil 3) Alles, was Schwefel enthält, kein Proteïn ist, — und dieses ist für den Zweck dieser Bemerkungen ausreichend.

Mulders Theorie 72 Th. verlangt. Solche Differenzen sind, als in der ersten Zahl vorkommend, schon an und für sich sehr bedeutend, üben aber einen um so gröfseren Einflufs auf die Formel der sogenannten Proteïnverbindungen aus, als der Schwefel in diesen Körpern nach Hrn. Mulder blofs in Tausendteln vorkommt. Da nun aber, trotz der aus dem eben angeführten Beispiele sichtbaren Unzuverlässigkeit von Hrn. Mulder's Schwefelbestimmungen, die Differenz in der Schwefelquantität, welche er in den verschiedenen eiweifsartigen Körpern gefunden hat, die Mutter aller von ihm für diese Körper aufgestellten Formeln war, und, wie wir hinlänglich gesehen haben, diese Formeln nicht ohne Beistand der Willkür zur Welt gefördert werden konnten, so sieht man ein, wie wichtig es für eine genauere Kenntnifs der Zusammensetzung dieser Körper ist, dafs auch sie der quantitativen Schwefelrevision unterworfen werden, die seit dem Schicksal der Taurinformel wohl in Bezug auf manche organische Substanz zeitgemäfs seyn dürfte.

Der Schwefel war es ferner, der in Betracht kam, als über die Existenz eines Proteïns abgeurtheilt wurde, und hier erfolgte die Entscheidung schon in der Instanz der qualitativen Untersuchung. Die Annahme des Proteïns stützt sich in der That, wie schon einmal bemerkt worden ist, einzig und allein darauf, dafs man in dem mit diesem Namen bezeichneten Körper keinen Schwefel fand. Denn abgesehen hiervon, findet man, wenn man z. B. die Charaktere des aus Albumin dargestellten Proteïns mit denen des Albumins selbst vergleicht, schlechterdings keinen wesentlichen Unterschied: beide Substanzen zeigen dieselben Reactionen, beide Substanzen gehen dieselben Verbindungen ein; die proceptische Zusammensetzung bietet unsichere Differenzen dar und die von Hrn. Mulder gefundenen Atomgewichte lassen sich auf das Albumin mit geringerer Correction beziehen, als auf das Proteïn. Dafs man in diesem Falle, bei Beibehaltung von Hrn. Mulders Angaben, annehmen müfste, dafs sich

C_{400} H_{620} N_{100} O_{120} SP mit 10 SO_3 verbindet, wäre nicht ungewöhnlicher, als die Annahme, dafs sich 15 At. Proteïn ($= C_{600}$ H_{930} N_{150} O_{180}) mit 1 At. Schwefel zu Krystallin vereinigen. Hr. Mulder wenigstens unterstützt die Möglichkeit einer chemischen Constitution, wie die letztere, durch ein Analogon, welches der Alaun darbietet, von dem 1 Aeq. 24 Aeq. Krystallwasser enthält *). — Die 24 Aeq. Wasser wiegen nun freilich noch nicht $\frac{1}{30}$ von dem, was das Gewicht der 15 Aeq. Proteïn beträgt!

Wie dem auch seyn mag, so viel ist klar, dafs die Frage nach der Nichtschwefelhaltigkeit des Proteïns die Lebensfrage für dasselbe ist; mit einer verneinenden Antwort hört das Proteïn auf, einen Leib zu haben, wird zu einem Geschöpfe der Speculation und das ganze Gebäude der Proteïntheorie mufs alsdann in sich selbst zerfallen.

Wir wollen jetzt diese wichtige Frage berühren.

Zuvörderst müssen hier einige Worte über die Theorie des Vorganges, welcher die Isolirung des Proteïns bedingen soll, vorausgeschickt werden. Man hat angenommen, dafs bei Behandlung von Fibrin und Albumin mit Kalilauge, der Phosphor als phosphorsaures Kali und der Schwefel als Schwefelkalium erhalten werde. Soll dieses durch einen blofsen Austausch von Elementen der in der alkalischen Lösung befindlichen Substanzen geschehen, so ist es nöthig, dafs für je zwei Atome Phosphor 5 Atome Schwefel aus dem eiweifsartigen Körper austreten, um, durch Bildung von Schwefelkalium, die zur Entstehung der Phosphorsäure erforderlichen 5 Atome Sauerstoff zu liefern. Da nun aber nach Hrn. Mulder keine einzige Proteïnverbindung S_5 P_2, sondern entweder SP, oder S_2 P (in 2 At. also S_2 P_2, oder S_4 P_2) enthält, so mufs, wenn man nicht den Sauerstoff der Atmosphäre in's Spiel zieht, Wasser zersetzt werden, weil

*) Phys. Chem. S. 316.

sonst, aus Mangel an Sauerstoff, keine Phosphorsäure gebildet werden könnte; es müfste sich also Wasserstoffgas entwickeln, — eine Erscheinung, die, so weit wir wissen, bei der Bereitung des Proteïns nicht stattfindet.

Bei der Abscheidung des Proteïns aus Albumin und Fibrin läfst sich noch immer leichter ein Erklärungsmoment vorweisen, nämlich eine mögliche Oxydation des Phosphors auf Kosten des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft; es ist aber schwer einzusehen, wie Hr. Mulder sein Proteïn aus den phosphorfreien Proteïnverbindungen (Caseïn, Krystallin, Pflanzenleim) gewinnen konnte. Da diese Verbindungen, nach Hrn. Mulder, blofs aus Schwefel und Proteïn bestehen, so ist es zur Abscheidung des letztern nöthig, dafs man den Schwefel entferne, ohne dem Proteïn etwas zu nehmen oder zuzufügen. Die Möglichkeit hiervon ist auf dem Wege, auf welchem Hr. Mulder sein Proteïn erhält, sehr zweifelhaft. Wenn Kali dem eiweifsartigen Körper den Schwefel dadurch entzieht, dafs es sich in Schwefelkalium verwandelt, so giebt natürlich jedes Atom Kali 1 Atom Sauerstoff ab. Wo bleibt nun dieser Sauerstoff? Er mufs entweder in die Luft entweichen, oder er tritt an die organische Substanz, *vertritt* den ausgeschiedenen Schwefel. Das Erste wäre äufserst paradox und im letzeren Falle wäre der durch Essigsäure entstehende Niederschlag nicht der von Hrn. Mulder angenommene Grundstoff, nicht Proteïn, sondern Caseïn u. s. w., in welchem der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wäre; der Niederschlag wäre also Proteïn + Sauerstoff. — Es dürfte hierüber vielleicht nur dann ein Zweifel herrschen, wenn nachgewiesen wäre, dafs bei der Darstellung des Proteïns aller Sauerstoff des in Schwefelkalium übergeführten Kalis zur Bildung einer Säure des Schwefels, die von dem überschüssigen Alkali aufgenommen würde, verwandt werde.

Es ist zuletzt eine von allen Chemikern, die sich mit diesen Versuchen beschäftigt haben, gemachte unbestreitbare Erfahrung,

dafs Albumin und Fibrin in kaustischem Alkali nicht lösbar sind ohne eine Entwickelung von Ammoniak, selbst Hr. Mulder giebt diese Beobachtung zu, wiewohl ohne sie zu erklären. Dieses Ammoniak stammt von den Blutbestandtheilen und so wenig es auch beträgt, so mufs aus seiner Bildung geschlossen werden, dafs der in Kali gelöste Stoff aufgehört hat, identisch in seiner Zusammensetzung mit dem Fibrin und Albumin zu seyn.

Nach dem eben Bemerkten läfst uns also die Proteïntheorie über einen ihrer Hauptsätze im Dunkeln.

Gehen wir jetzt zur Isolirung des Proteïns, als einer Erfahrungssache, über.

»Es kann, sagt Mulder *), in diesem Augenblicke nicht die Rede davon seyn, ob das Proteïn als solches mit Phosphor und Schwefel verbunden ist, oder ob die Bestandtheile desselben Phosphor und Schwefel getrennt aufnehmen: Proteïn ist eben so, wie Amygdalin, ein complexer Stoff, welcher aus verschiedenen andern zusammengesetzt ist; eine solche Vertheilung von Schwefel und Phosphor zwischen seinen Bestandtheilen ist also nicht unmöglich; *aber es steht fest:*

1) *dafs Proteïn ohne Schwefel und Phosphor bestehen kann;*

2) *dafs in einigen Verbindungen 10 At. Proteïn mit PS, in andern mit PS_2 und endlich noch in andern 10 und 15 At. Proteïn mit S verbunden sind.*«

Der Zweifel darüber, wie die Elemente des Proteïns in den eiweifsartigen Körpern geordnet sind, ist ein ganz allgemeiner. Ein ähnlicher Zweifel findet wohl in Bezug auf alle chemischen Verbindungen zweiter Ordnung statt, selbst wenn sie scheinbar einfacher constituirt sind, als jene stickstoffhaltigen Substanzen; wie man sich denn z. B. die Bestandtheile des

*) Phys. Chem. S. 316.

Anhydrits theils als Schwefelsäure und Kalk, theils als Sulphan (SO_4) und Calcium denkt. — Wenden wir uns zu dem, was Hr. Mulder als *feststehend* behauptet.

Was die unter 2) angeführten Angaben betrifft, so habe ich schon vorhin auseinander zu setzen gesucht, welchen Grad von Haltbarkeit die Beweise für die Richtigkeit jener Formeln haben; hier soll daher die unter 1) enthaltene Annahme des Hrn. Mulder besprochen werden, nach welcher *das von ihm dargestellte Protein schwefelfrei* sein soll.

Dieser Annahme widersprechen nun die in dem Laboratorium zu Giefsen gemachten Erfahrungen.

Hr. Prof. v. Liebig hat nämlich gefunden, dafs, wenn man Albumin, Caseïn oder Fibrin in mäfsig starker Kalilauge löst und die Lösung bald darauf mit einer Lösung von Bleizucker vermischt, sich diese Mischung nicht schwärzt und sich folglich kein Schwefelkalium gebildet hatte; ferner, dafs Essigsäure, zu dem in Kalilauge gelösten Albumin u. s. w. zugesetzt, keinen Schwefelwasserstoff entwickelt und dafs, wenn man den durch Essigsäure erzeugten und ausgewaschenen Niederschlag mit Kalilauge kocht und dann Bleizuckerlösung zutröpfelt, man eine sehr starke Reaction auf Schwefelkalium erhält *). Er forderte mich auf, mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen. Umstände nöthigen mich, diese Untersuchung, welche ich unter seiner Leitung begonnen habe, für einige Zeit zu unterbrechen; ich halte aber die Mittheilung nachstehender Präliminarversuche wenigstens in so fern schon jetzt für angemessen, als dadurch Veranlassung zu einer baldigern Wiederholung derselben und zu weiteren Forschungen in dieser Richtung gegeben werden kann.

Um Zweideutigkeiten zu beseitigen und Wiederholungen zu vermeiden, werde ich zuerst angeben, wie die bei meinen Versuchen angewandten Substanzen erhalten worden waren;

*) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LVII. S. 132.

ferner, welche Concentration das Alkali hatte, mit dem die Darstellung eines schwefelfreien Proteïns versucht und endlich, auf welche Weise auf Schwefel geprüft wurde.

Gewinnung der zur Proteïnbereitung bestimmten Substanzen.

Zu meinen Versuchen nahm ich Eieralbumin, Caseïn und Fibrin.

Das Albumin wurde erhalten, indem man Hühnereiweifs mit destillirtem Wasser anrührte, dann etwas Salzsäure (2—3 Tropfen auf jedes Ei) zusetzte, nach Ablagerung des Zellstoffs durch Papier filtrirte, das Filtrat durch absoluten Alkohol fällte und den Niederschlag durch Kochen mit Alkohol und Aether vom Fett befreite.

Zur Darstellung des Caseïns wurde frisch geronnener und mit destillirtem Wasser ausgewaschener Käse in einer sehr schwachen Lösung von kohlensaurem Natron gelöst, bis zum Sieden erhitzt und die Lösung bis zur Abscheidung des Rahms ruhig stehen gelassen. Nach Entfernung des Rahms wurde die durchgeseihte Lösung durch Essigsäure präcipitirt; der Niederschlag wurde so lange mit heifsem destillirten Wasser ausgeknetet, als das letztere noch trübe abflofs und alsdann mit Alkohol und Aether ausgekocht.

Das Fibrin, durch Schlagen von Ochsenblut gewonnen, wurde erst durch Waschen mit Wasser vom Farbstoff und dann durch Alkohol und Aether vom Fett befreit.

Concentration der Kalilauge.

Unter *starker* Kalilauge wird eine Lösung von Kalihydrat in Wasser verstanden, die ein spec. Gew. von 1,45 hat und also an 38 pC. Kali enthält.

Mit *schwacher* Kalilauge wird im Nachstehenden eine Lauge bezeichnet, die durch Vermischen von 1 Th. starker Kalilauge

mit 27½ Th. Wasser bereitet wurde und also an 1⅓ pC. Kali enthielt.

Prüfung auf Schwefel.

1) Die auf Schwefel zu prüfende eiweifsartige Substanz wird in starker Kalilauge gelöst, oder, wenn sie sich schon in Lösung befindet, mit so viel Lauge vermischt, dafs nach Zusatz einiger Tropfen Bleiessig oder Bleizuckerlösung kein bleibender weifser Niederschlag entsteht; nach Zusatz der Bleilösung wird die Flüssigkeit gekocht, wobei die durch Schwefelblei entstehende Färbung den Schwefel anzeigt.

Es mufs bemerkt werden, dafs, da die alkalischen Lösungen der eiweifsartigen Körper sich beim Kochen auch ohne Zusatz von Blei bräunen, in zweifelhaften Fällen stets auf folgende Art verfahren werden mufs. Die alkalische Lösung der zu prüfenden Substanz wird in zwei gleiche Theile getheilt und ein jeder dieser Theile in ein besonderes Probirröhrchen gegossen (die Probirröhrchen müssen eine gleiche Weite haben); hierauf wird blofs in das eine Röhrchen Bleilösung getröpfelt und beide Röhrchen alsdann über einer und derselben Flamme und während derselben Zeit erhitzt. Nach hinlänglichem Kochen vergleicht man nur die Farbe der in beiden Röhrchen befindlichen Flüssigkeiten und läfst sie nach der Hand auch wohl noch einige Zeit ruhig stehen, wo man dann, enthielt die Substanz Schwefel, in der bleihaltigen Flüssigkeit oft einen Bodensatz von Schwefelblei bemerkt.

Es ist diese vergleichende Verfahrungsweise in den Fällen, wo die Substanz sehr wenig Schwefel enthält, unerläfslich, weil man sonst leicht zu einem irrigen Schlusse verleitet wird.

Diese Probe werden wir die Schwefelprobe *auf nassem Wege* nennen.

2) Noch empfindlicher und in den Fällen, wo die Probe

auf nassem Wege in Zweifel läfst, stets anzuwenden, ist folgende.

Man erhitzt in einem Probirröhrchen etwas von der auf Schwefel zu prüfenden Substanz mit einem Stückchen Kalihydrat bis zur Zersetzung der Substanz; alsdann giefst man etwas Salzsäure (die natürlich von Salpetersäure vollkommen frei sein mufs) hinzu und bedeckt das Röhrchen mit einem Stück Löschpapier, welches mit Bleilösung getränkt ist. Ist Schwefel in der Substanz enthalten, so wird das Bleipapier durch den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff gefärbt.

Das Schmelzen der Substanz mit Kalihydrat darf übrigens nicht zu lange fortgesetzt werden, weil, wenn man z. B. bis zum vollkommenen Weifswerden der Masse erhitzt, man zuweilen die Reaction nicht bekommt, wenngleich die Substanz schwefelhaltig ist (Oxydation des Schwefels).

Versuche, das Protein darzustellen.

In seiner »physiologischen Chemie" *) giebt Hr. Mulder die Bereitung des Proteïns folgendermafsen an:

»Man erhält das Proteïn in Form von Flocken, wenn man gekochtes Eiweifs in verdünntem Alkali auflöst und letzteres durch eine Säure neutralisirt. Ebenso stellt man es aus Getreidemehl dar, indem man es durch Auskneten unter Wasser vom Amylum befreit, in verdünnter Lauge auflöst und durch eine Säure fällt".

Wenn Hr. Mulder unter dem blofsen „*Auflösen*" in schwacher Lauge ein Auflösen *bei gewöhnlicher Temperatur* versteht, so ist schon vorhin erwähnt worden, dafs Hr. Prof. v. Liebig gezeigt hat, dafs, wenn man Albumin in schwacher Kalilauge löst und darauf Bleilösung zusetzt, man keine Reaction auf Schwefelkalium bemerkt, und dafs der in einer solchen Lö-

*) S. 130.

sung durch Essigsäure entstehende Niederschlag allen Schwefel der in der Kalilauge gelöst gewesenen Substanz enthält.

Ich habe ähnliche Versuche, doch mit dem Unterschiede angestellt, dafs ich gekochtes Eiweifs mit *starker* Kalilauge *24 Stunden hindurch* bei einer Temperatur von 14 — 15° C. behandelte. Setzte man nach Verlauf dieser Zeit zu der Lösung eine Auflösung von Bleizucker, so entstand in der Flüssigkeit blofs eine schwache Bräunung; kochte man sie aber, so wurde sie ganz schwarz von Schwefelblei.

Hiernach ist an eine Entschwefelung des Albumins u. s. w., d. h. an eine Gewinnung von Proteïn, bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht zu denken.

Gewöhnlich wird aber angegeben *), dafs man, zur Darstellung des Proteïns, eine Lösung von Albumin oder einer andern Proteïnverbindung in schwacher oder mäfsig starker Kalilauge bis auf 50° C. erwärmen, oder dafs man das Auflösen bei dieser Temperatur bewerkstelligen müsse und alsdann durch Essigsäure präcipitiren. Diese Bereitungsart soll **) von Hrn. Mulder im „*Natuur en scheid. Archief, Jaarg.* 1838", angegeben worden seyn.

Der auf diese Weise erhaltene und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag soll nun ein schwefelfreier Körper, das Proteïn, seyn. Nach Hrn. Mulder ***) soll nämlich hierbei den eiweifsartigen Substanzen aller Schwefel entzogen werden.

---

*) Berzelius, Lehrb. 3te Aufl. Bd. IX. S. 25. — Dumas, traité de chim. T. VII. p. 437. — Löwig, Chem. der org. Verb., 2te Aufl. Bd. I. S. 504. — Millon, éléments de chim. org. t. I. p. 336, wo die Behandl. bei 60° angegeben ist.

**) Simon, Handb. der angew. med. Chem. 1r Th. S. 41.

***) Ann. der Pharm. Bd. XXVIII. S. 74. Hr. Mulder spricht freilich auch an diesem Orte blofs von einem *Auflösen* von Albumin u. s. w. in schwacher Kalilauge.

Dieses ist aber vollkommen ungegründet.

Wenn man Albumin aus Hühnereiern oder gekochtes Hühnereiweifs in Kalilauge löst *), die Lösung bis auf 50° C. erwärmt, in dieser Temperatur einige Zeit, ¼, ½, 1, 2, 3 Stunden, erhält; alsdann zu einem in ein Probirröhrchen gegossenen Theile der Lösung einen Ueberschufs von Essigsäure setzt und das Röhrchen mit Bleipapier bedeckt, so findet man das letztere nach einigen Minuten durch Schwefelblei gefärbt. Setzt man zu einem andern Theile der Lösung ein paar Tropfen Bleilösung **), so bemerkt man eine Schwefelreaction, d. h. die Mischung nimmt eine klar braune Farbe an. Es unterliegt also gar keinem Zweifel, dafs bei Behandlung von Albumin mit Kalilauge bei 50° C. Schwefelkalium gebildet werde. Dafs aber hierbei *nicht aller* Schwefel als Schwefelkalium erhalten werde, sieht man augenblicklich, wenn man die mit Bleilösung versetzte Probe *kocht*, oder wenn man einen neuen Theil der Lösung erst einige Augenblicke kocht und dann mit Bleilösung versetzt: in beiden Fällen erhält man eine Flüssigkeit, die ganz schwarz von Schwefelblei ist.

Da der erst in der Siedhitze an's Kalium tretende Schwefel blofs vom Albumin herrühren kann und nicht entschwefeltes Albumin durch Säuren ebenfalls gefällt wird, so ist nichts natürlicher, als anzunehmen, dafs, präcipitirt man eine blofs bei 50° C. mit Kalilauge behandelte Albuminlösung durch Essigsäure, der Niederschlag schwefelhaltig seyn mufs.

Von der Richtigkeit dieser Annahme kann man sich leicht

---

*) Die Versuche sind mit *starker* und *schwacher* Kalilauge und mit Laugen, die verschiedene Zwischengrade der Concentration besafsen, gemacht worden.

**) Hat man zu viel Bleilösung zugesetzt, so dafs die Flüssigkeit dadurch getrübt wurde, so thut man gut, wenn man zu derselben so viel starke Kalilauge trôpfelt, bis sie wieder klar wird, weil man alsdann die Farbenverschiedenheit besser sieht.

auf eine directe Art überzeugen. Man nehme die der Temperatur von 50° C. ausgesetzt gewesene Lösung des Albumins in Kalilauge, fälle mit Essigsäure, wasche den Niederschlag aus, löse ihn in starker Kalilauge, setze Bleilösung hinzu und koche, — und man erhält eine so intensive Schwefelreaction, als wenn man zum Versuch geradezu Albumin genommen hätte.

Was bisher vom Albumin gesagt worden ist, gilt auch vom Caseïn und Fibrin; nur mufs bemerkt werden, dafs bei den beiden letzteren Substanzen die Schwefelreactionen weit schwächer sind, so dafs man schon aus der qualitativen Prüfung schliefsen mufs, dafs das Albumin der Hühnereier mehr Schwefel enthält, als Fibrin und Caseïn. Nimmt man z. B. gleiche Quantitäten von Caseïn und von dem Körper, der nach Hrn. Mulders Vorschrift zur Proteïnbereitung aus Eieralbumin erhalten wird, unterwirft sie, jedes in einem besonderen Röhrchen, der nassen Schwefelprobe und vergleicht alsdann die Farbe der in beiden Röhrchen befindlichen Flüssigkeiten, so wird man finden, dafs, während die Lösung des sogenannten Proteïns von Schwefelblei stark geschwärzt ist, die des Caseïns blofs braun aussieht.

Um zu erfahren, bei welcher Temperatur wohl die von Hrn. Mulder angenommene Entschwefelung durch Kalilauge vor sich gehe, habe ich Lösungen von Eieralbumin in Kalilauge von 50° C. bis 102° C. erhitzt und nach jeder Temperaturerhöhung um 5° C. der Schwefelprobe unterworfen, nachdem ich die Lösung 15—25 Minuten in der jedesmaligen Temperatur erhalten hatte. Es hat sich hierbei gezeigt, dafs die Intensität der Schwefelreaction, d. h. die Menge des gebildeten Schwefelkaliums, der Temperatur proportional ist, die Menge des durch Essigsäure entstehenden und die äufseren Eigenschaften des sogenannten Proteïns oder Albumins zeigenden Niederschlags hingegen im umgekehrten Verhältnifs zur Temperatur steht und dafs mithin, sobald sich die Schwefelreaction durch ferneres

Erhitzen nicht mehr verstärkt, oder, was dasselbe ist, sobald aller Schwefel in Schwefelkalium verwandelt ist, man auch keinen proteïnartigen Niederschlag mehr erhält.*) Ferner habe ich bei diesen Versuchen gefunden, dafs die Entschwefelung nicht vor der Siedhitze erfolgte: die bei 80—90° C. behandelten Lösungen lieferten, mit Essigsäure gesättigt, Niederschläge, welche noch immer eine Reaction auf Schwefel gaben. Selbst in der Siedhitze findet die scheinbare (durch die nasse Schwefelprobe**) bestimmte) Entschwefelung erst nach einiger Zeit, deren Dauer von der Concentration der Lauge abhängen mag, statt.

Da nun durch blofses Behandeln mit Kalilauge kein Proteïn erhalten werden konnte, so wurden andere Wege zur Erreichung dieses Zweckes versucht. Es wurde in Kalilauge gelöstes Albumin mit Salmiak erhitzt, — und das, was hierdurch bewirkt werden sollte, geschah in der That: es entwickelte sich Schwefelammonium, aber auch durch mehrstündiges Kochen gelang es nicht, den Schwefel ganz zu entfernen.***)

In der Voraussetzung, dafs auch sehr verdünnte Laugen im Stande seyn könnten, dem Albumin den Schwefel zu entziehen und dafs bei Anwendung derselben in höherer Temperatur nicht so leicht eine mögliche Zersetzung des Proteïns vor sich gehen würde, als bei Anwendung concentrirterer Kalilauge, verfuhr ich auf folgende Art. Frisch bereitetes, fein zertheiltes Albumin

---

*) Wir werden später sehen, wodurch sich die nach der Entschwefelung durch Essigsäure entstehenden Niederschläge vom sogenannten Proteïn unterscheiden.

**) Die durch Essigsäure entstehenden Niederschläge entwickelten nämlich, wenn man sie mit Aetzkali schmolz und eine Säure zusetzte, noch immer etwas Schwefelwasserstoff.

***) Die nun folgenden Versuche sind alle nach der Veröffentlichung der von Hrn. Prof. v. Liebig über meine Arbeit gegebenen Notiz (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LVII, S. 133) gemacht worden.

wurde mit vielem Wasser vermischt und der Mischung, mit Unterbrechungen, während welcher die Flüssigkeit bewegt wurde, so viel Kalilauge zugesetzt, als hinreichte, um das Albumin zu lösen. Hierauf wurde noch etwas Kalilauge zugetröpfelt und die Lösung alsdann so lange erhitzt, bis die Schwefelreaction sich nicht mehr verstärkte. Jetzt wurde Wismuthoxydhydrat oder feinzertheiltes metallisches Silber (durch Reduction von Chlorsilber mittelst Zink bereitet) zugesetzt und die Flüssigkeit nochmals und zwar so lange unter öfterem Bewegen derselben erhitzt, bis eine abfiltrirte Probe, mit starker Kalilauge und Bleioxyd gekocht, keine Reaction auf Schwefel mehr zeigte.

Sowohl durch Wismuthoxydhydrat, als auch durch metallisches Silber, geht auf diese Art die Entschwefelung sehr leicht vor sich; sie ist in der Regel in einigen Minuten vollendet und man braucht von den metallischen Pulvern nur sehr geringe Mengen zuzusetzen. Das Silberpulver setzt sich schneller ab und läfst sich leichter abfiltriren; ich habe es daher vorzugsweise gebraucht.

Setzt man der auf die so eben beschriebene Art entschwefelten kalinischen Lösung so viel Essigsäure zu, dafs die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, so erhält man einen weifsen Niederschlag. Giefst man einen Theil der Flüssigkeit sammt dem in derselben suspendirten Niederschlage in ein Probirröhrchen und setzt Alkohol hinzu, so löst sich Alles wieder auf. Ein grofser Ueberschufs von Alkohol bewirkt in der Flüssigkeit wieder eine Trübung. Dieser letztere Umstand wird in den Eigenschaften eines zweiten, unten zu erwähnenden und in der Flüssigkeit mit enthaltenen Entschwefelungsproductes des Albumins seine Erklärung finden.

Sammelt man den durch Essigsäure hervorgebrachten Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser aus, so erhält man einen Körper, der an der Luft zu einer durchsichtigen, dunkelgelben, leichtzerreiblichen Masse eintrocknet. Dieser

Körper löst sich selbst in siedendem Wasser nicht auf und schwimmt wie geschmolzen auf der Oberfläche desselben, wobei er seine Durchsichtigkeit verliert; diese erscheint aber nach dem Austrocknen wieder. In absolutem Alkohol ist er nicht löslich *).

Dampft man die von dem eben besprochenen, durch Essigsäure gefällten Körper abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz ein und vermischt sie dann mit einem Uebermaafs von Alkohol (durch wenig Alkohol entsteht keine Trübung), so erhält man einen zweiten Körper, der sich auch in Gestalt eines weifsen Niederschlages abscheidet. Dieser Körper gleicht in seinem äufseren Ansehen dem durch Essigsäure abgeschiedenen, unterscheidet sich aber von demselben, abgesehen davon, dafs er durch jene Säure nicht gefällt wurde, hinlänglich dadurch, dafs er in Wasser sehr leicht löslich ist.

Hier folgen jetzt noch ein paar Versuche, die ich über die Entschwefelung des Caseïns gemacht habe.

Wenn man feinzertheiltes Caseïn in schwacher Kalilauge löst, was in mäfsiger Wärme geschehen mufs **), und die Lösung

---

*) Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,356 Grm. dieses Körpers 0,702 Grm. Kohlensäure und 0,192 Grm. Wasser. Nach der Bunsen'schen Methode analysirt, lieferte dieser Körper auf 5,283 C.C. Kohlensäure 1,48 C.C. Stickgas. Dieses giebt in 100 Theilen : 54.6 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff, 23,9 Stickstoff und 15,5 Sauerstoff. Auf die Resultate dieser einzelnen Analyse, die blofs als Probereaction unternommen wurde, ist natürlich nichts zu geben. Auch ist es möglich, dafs der Stickstoffgehalt viel gröfser ausgefallen ist.

**) Es ist nämlich für die Ausbeute von Wichtigkeit, dafs wenn das Caseïn aus festen, zusammengetrockneten Stücken besteht, man es erst fein zerreibe und die Flüssigkeit nicht eher zum Kochen bringe, als bis das Caseïn vollständig gelöst ist. Im entgegengesetzten Falle mufs man, wegen der Langsamkeit, mit welcher sich die gröfseren Caseïnstücke lösen, oft so lange kochen, dafs man entweder nur sehr wenig, oder gar nichts von dem zu bereitenden Entschwefelungsproducte erhält. Im letzteren Falle zeigt dann die Flüssigkeit, wenn man sie mit starker Kalilauge und Bleilösung kocht, oft gar keine

so lange erhitzt, bis der in einer heifsen Probe durch Essigsäure hervorgebrachte Niederschlag harzähnlich geschmolzen erscheint und sich bei Zusatz von Alkohol wieder löst; wenn man dann die ursprüngliche heifse *) Lösung mit Essigsäure schwach übersättigt, so scheidet sich ein (je nach der Sorgfalt, mit welcher man operirte) weifser oder gelblicher, zäher Körper ab, der an der Luft zu einer gelbbraunen, durchsichtigen Masse erhärtet, welche dem Gallenharze sehr ähnlich aussieht. Dieser Körper ist in Wasser löslich und wird durch Säuren daraus präcipitirt. Kocht man ihn mit Alkohol, was zur Entfernung des essigsauren Kalis nöthig ist, so zergeht er ganz und man erhält eine molkenähnliche Lösung, aus der sich aber der Körper beim Erkalten gleich wieder ausscheidet.

In Barytwasser ist dieser Körper leicht und vollständig löslich, und man kann ihn auf diesem Wege in zwei unterschiedene Verbindungen spalten. Man löst ihn hierzu durch Kochen in Barytwasser und leitet durch die noch heifse Lösung so lange einen Strom von (durch doppelt kohlensaures Natron gewaschener) Kohlensäure, als noch Fällung von kohlensaurem Baryt Statt findet. Man gieſst alsdann die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, erhitzt sie zum Sieden, filtrirt den hierbei noch abgeschiedenen kohlensauren Baryt ab und bringt das Filtrat in einer Schale auf's Wasserbad. Während des Abdampfens, besonders während der ersten Hälfte desselben, scheiden sich nun Krystallhäutchen aus. Sobald sich nichts mehr ausscheidet, sieht man die Kry-

---

Reaction auf Schwefel mehr, wenn gleich das Casein, welches man zum Versuche nahm, diese Reaction gab.

*) Fällt man die Flüssigkeit nach dem Erkalten, so erhält man den Niederschlag fein zertheilt; er scheidet sich dann langsam ab und klebt an den ganzen Boden des Gefäfses an. Präcipitirt man aber heifs, so schmilzt der Niederschlag zusammen, schwimmt oben auf, und man kann ihn alsdann bequem und ohne allen Verlust aus der Flüssigkeit entfernen.

stalle (die ich, im Verhältnifs zur angewandten Substanz, immer nur in unbedeutender Menge bekommen konnte) ab und fährt fort, die Mutterlauge abzudampfen. Diese trocknet zuletzt zu einer durchsichtigen spröden, meist wie Gerstenzucker gelbgefärbten Masse ein, die sich in Wasser klar und ohne Rückstand löst, und aus deren wässeriger Lösung Essig- und Salzsäure eine käseartige organische Materie abscheiden.

Die während des Abdampfens erhaltenen Krystalle sehen unter dem Mikroscope warzenförmig aus. Für sich erhitzt, schwärzen sie sich sehr stark. In Wasser und Barytwasser sind sie sehr wenig oder gar nicht löslich. Uebergiefst man sie mit Wasser und setzt dann Salzsäure oder Essigsäure hinzu, so scheidet sich auch hier ein käseähnlicher organischer Körper ab *).

Sind nun alle diese Körper schwefelfrei oder nicht? — Ich habe sie später auf's Allersorgfältigste in dieser Hinsicht geprüft. Bis auf den in der krystallinischen Barytverbindung enthaltenen, lieferten sie, mit Kalihydrat geschmolzen und mit Salzsäure übergossen, alle etwas Schwefelwasserstoff; die Menge des letzteren war aber so aufserordentlich unbedeutend, dafs ich nicht zu behaupten wage, dafs der auf diese Weise entdeckte Schwefel nicht von einer fremdartigen Beimengung herrührte (vielleicht von einer Spur unentschwefelter Albumin- oder Caseïnsubstanz).

Ich will mich hier nicht länger bei den übrigen Eigenschaften dieser Entschwefelungsproducte, deren nähere Charakteristik eine besondere Untersuchung erheischt, aufhalten, da meine bisherigen Versuche eigentlich blofs in der Absicht und

*) Unter gewissen Bedingungen, die ich nicht anzugeben weifs, erhält man am Boden der Abdampfschale eine weifse, elastische organische Materie, die von der Oberfläche der Mutterlauge herabsinkende Krystalle einschliefst. Um letztere zu isoliren, kocht man in diesem Falle den Bodensatz mit Barytwasser aus, in welchem sich jene organische Materie löst, während die krystallinische Barytverbindung zurückbleibt.

mit dem Wunsche unternommen wurden, ein schwefelfreies Proteïn zu erhalten.

Wenn hier von schwefelfreiem Proteïn die Rede ist, so wird unter dieser Benennung natürlich nicht das nach Hrn. Mulder's Bereitungsart erhaltene Proteïn verstanden, denn dieses enthält, wie gezeigt worden ist, sehr viel Schwefel, sondern ein Körper, der Träger wäre derjenigen Eigenschaften, deren Gesammtheit man unter jenem klassisch gewordenen Namen zu begreifen gewohnt war; denn wenn ein bestimmter, isolirbarer Körper in der Natur existirt, so ist dieses doch ganz unabhängig von der Zweckmäfsigkeit *Einer* Darstellungsmethode.

Dafs es nicht gelungen sey, einen solchen Körper darzustellen, erhellt hinreichend daraus, was vorhin über die von mir erhaltenen Entschwefelungsproducte, unter denen kein einziger das Proteïnideal erreicht, bemerkt worden ist. Ich will hier nur folgenden Unterschied noch einmal hervorheben, da er durch eine so leicht zu wiederholende Reaction constatirt werden kann. Löst man eines jener, durch *Kochen* mit Kalilauge bereiteten Entschwefelungsproducte in schwacher Kalilauge, schlägt durch Essigsäure nieder und setzt alsdann allmälig Alkohol hinzu, so wird, nach Zusatz einer gewissen Menge Alkohol, der Niederschlag wieder verschwinden. Diese Eigenschaft kommt nun weder dem von Hrn. Mulder beschriebenen, noch dem nach seiner Methode bereiteten Proteïn zu. Löst man aber nach Hrn. Mulder's Methode bereitetes Proteïn in Kalilauge und *kocht* hinlänglich, so verhält sich diese gekochte Lösung, bei Zusatz von Essigsäure und Alkohol, gerade so wie die kalinischen Lösungen der Entschwefelungsproducte, und der in der gekochten Proteïnlösung durch Essigsäure entstehende und bei Zusatz von Alkohol verschwindende Niederschlag ist schwefelfrei. Hatte man zu wenig gekocht, so löst sich nicht der ganze Niederschlag in Alkohol, und der Rückstand ist schwefelhaltig.

Suchen wir jetzt die Resultate der eben mitgetheilten Ver-

suche mit denen in Einklang zu bringen, die Hr. Mulder bei seinen Untersuchungen fand und die, als experimentelle Data, immer von Werth sind, wenn man nur, durch Erwägung aller bekannten Umstände, ihre Bedeutung gehörig erfafst.

Was ist nun derjenige Körper, den man nach dem von Hrn. Mulder angegebenen Verfahren unter dem Namen »Proteïn" erhält und dem man auf dem Papier eine Zusammensetzung beigelegt hat, die er in der Wirklichkeit nicht besitzt?

Wir haben gesehen, dafs bei der Behandlung von Albumin mit Kalilauge in der Wärme sich stets schwefelfreie oder sehr schwefelarme Producte bilden, die, bei der Sättigung mit Essigsäure, mit der noch nicht entschwefelten Substanz niederfallen und von denen sich nicht alle durch Auswaschen mit Wasser entfernen lassen. Der Niederschlag ist also stets ein Gemenge von verschiedenen Stoffen. Die relative Menge dieser Stoffe mufs natürlich nach der Concentration der Lauge, nach der Dauer der Einwirkung und besonders nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung geschah, verschieden seyn. Geschah z. B. die Behandlung bei 50° C., so enthält der Niederschlag (das *materielle* Proteïn des Hrn. Mulder) gröfstentheils nur schwefelhaltige, die äufseren Eigenschaften der eiweifsartigen Körper zeigende Substanzen und nur wenig von den Entschwefelungsproducten; nach einer Behandlung bei 70° C. hingegen wird die in dem Niederschlage vorhandene Quantität dieser Producte schon weit bedeutender seyn. — Ob jene schwefelhaltige die Hauptmasse des sogenannten Proteïns ausmachende Substanz geradezu Albumin, oder ein mit demselben metamerer Körper, oder etwas Anderes ist, — dieses bleibt noch zu ermitteln.

Es ist möglich, dafs die diesen Niederschlag ausmachenden Substanzen eine ähnliche procentische Zusammensetzung haben; es ist dieses nach der S. 32 angeführten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung des einen Entschwefelungsproductes sogar wahrscheinlich, — und hieraus wird sich vielleicht mit der Zeit

der Umstand erklären, warum die verschiedenen, von Hrn. Mulder und andern Chemikern ausgeführten Elementaranalysen dieses Niederschlages, d. h. die Bestimmungen des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts desselben, keine sehr beträchtlichen Abweichungen darbieten. Es ist zugleich wahrscheinlich, dafs diese Substanzen ein verschiedenes Atomgewicht haben. Zu dieser Voraussetzung kann man verleitet werden, wenn man die oben angeführten, von Hrn. Mulder als Atomgewicht des Proteïns gefundenen Zahlen vergleicht, und leicht könnte hierin die Ursache der geringen Uebereinstimmung der Resultate zu suchen seyn, welche dieser ausgezeichnete Analytiker erhalten hat.

Beschlufs.

Es scheint uns, dafs nach allem dem, was im Obigen über die Theorie der sogenannten Proteïnverbindungen bemerkt worden ist, man nothwendig zu folgenden Schlüssen geführt wird:

1) *dafs die von Hrn. Mulder für die eiweifsartigen Körper aufgestellten Formeln, als empirisch betrachtet, keineswegs annehmbar sind, da sie mit den Ergebnissen der Analyse nicht übereinstimmen;*

2) *dafs der von Hrn. Mulder als Protein dargestellte Körper schwefelhaltig, d. h. etwas Anderes als der von ihm unter diesem Namen beschriebene ist, und letzterer, soweit unsere Erfahrungen reichen, im isolirten Zustande gar nicht existirt;*

3) *dafs, da die Annahme des von Hrn. Mulder unter dem Namen Protein beschriebenen Körpers sich blofs darauf gründete, dafs man denselben schwefelfrei isolirt zu haben glaubte, — der von Hrn. Mulder isolirte Körper aber schwefelhaltig und der von ihm beschriebene nicht isolirbar ist —, selbst kein Grund vorhanden ist, das Protein als hypothetischen Grundstoff anzunehmen;*

4) *dafs folglich eine fernere Beibehaltung der von Hrn. Mul-*

der angenommenen Constitution der eiweifsartigen Körper etwas rein Willkürliches wäre.

Mögen diese Bemerkungen, die ihren Grund blofs in dem Bedürfnisse nach Aufschlufs über einen der wichtigsten Theile der organischen Chemie fanden, von Hrn. Mulder mit derjenigen Unparteilichkeit aufgenommen werden, die Jedermann in ihm schätzt; möge er das Irrige in denselben mit der Gründlichkeit berichtigen, welche man von ihm, als dem besten Kenner der Sache, erwarten kann, und welche das Interesse der von ihm angeregten Frage und die ächte Wissenschaftlichkeit des Forschungsweges, den ihm die Thierchemie verdankt, erheischen! —

Ueber den Werth verschiedener vegetabilischer Nahrungsmittel, hergeleitet aus ihrem Stickstoffgehalt; von *E. N. Horsford.*

(Gelesen vor dem Albany Institute, New-York, April 1846.)

Seit Gay-Lussac's Entdeckung des Stickstoffs in den Saamen der Pflanzen hat der Begriff von der Ernährung der Thiere einen mehr und mehr bestimmten Charakter erhalten. Schon hat man die näheren Bestandtheile des Mehls durch Benutzung ihrer physikalischen Eigenschaften von einander getrennt. Kleber, Eiweifs und Legumin, Stärke, Gummi, Zucker, Dextrin und Holzfaser wurden bekannt und ihre physikalischen, sowie einige ihrer chemischen Eigenschaften *) wurden studirt.

Die Erforschung ihrer näheren chemischen Zusammensetzung war einer späteren Periode vorbehalten, in welcher man sie in zwei Klassen, in die stickstoffhaltigen und nicht stickstoffhaltigen, ordnete und den interessanten Aufschlufs erhielt, dafs die

*) Fr. Marcet fand Kleber bestehend aus : 55,7 pC. Kohlenstoff, 22,0 pC. Sauerstoff, 7,8 pC. Wasserstoff und 14,5 pC. Stickstoff. Siehe Annal. de Chim. et de Physiq. XXXVI, p. 27.

ersteren sowohl untereinander, als die letzteren eine auffallende Aehnlichkeit und eine fast gleiche Zusammensetzung besäfsen.

Es ist wohl bekannt, dafs der Arbeiter, welcher nur stickstofffreie Nahrung erhält, unfähig ist, sich anzustrengen und ebenso, dafs das Körpersystem, auch ohne Arbeit, nicht mit einer solchen unterhalten werden kann. Die Entdeckung der nahezu identischen chemischen Zusammensetzung des vegetabilischen Eiweifses, Fibrins nud Käsestoffs mit der in dem thierischen Reiche gefundener correspondirender Stoffe, versah die vorliegende Thatsache mit einer Erklärung.

Die Nahrung mufs Bestandtheile enthalten, dazu bestimmt, die verbrauchte Materie wieder zu ersetzen.

Nachdem dieses und die quantitativen Verhältnisse der Elemente in den stickstoffhaltigen Verbindungen einmal bekannt waren, wurde ein Abschätzung des Werthes gegebener Arten von Nahrungsmitteln in der Hand des Chemikers eine verhältnifsmäfsig leichte Aufgabe.

Die folgende Untersuchung, welche auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Prof. v. Liebig in dem Giefsener Laboratorium ausgeführt wurde, hatte die Bestimmung des relativen Nahrungswerthes in verschiedenen Arten von vegetabilischen Stoffen zum Zweck.

Dieser Werth ist von dreierlei Seiten zu betrachten.

Die verschiedenen Formen von Nahrung, aus Saamen, Blättern oder Wurzeln bereitet, liefern 1) stickstoffhaltige, 2) stickstofffreie Stoffe und 3) unorganische Salze; ein jeder dieser ist bestimmt, im thierischen Haushalte eine gewisse Rolle zu spielen.

Die stickstoffhaltigen Körper bilden Muskeln, Nerven, Gewebe u. s. w. Die stickstofffreien werden mehr oder weniger vollkommen verbrannt um die thierische Wärme zu erzeugen. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden bilden das Knochensystem und machen zu gleicher Zeit im Wesentlichen Theile

eines jeden Organes des thierischen Körpers aus. Ihr Werth für den letztern Zweck hängt lediglich von dem Gehalt an Phosphaten ab.

Der Werth der Nahrungsstoffe in Bezug auf den zweiten Zweck, die Wärmeerzeugung nämlich, steht im Allgemeinen im umgekehrten Verhältnifs zu dem Stickstoffgehalte.

Der Werth für den ersten Zweck, für den Ersatz und das Wachsthum der organischen Gewebe nämlich, war ein ganz besonderer Gegenstand der unten aufgezählten Bestimmungen.

Boussingault, dem der Landwirth so sehr vieles in Hinsicht auf practische Untersuchungen verdankt, hat dieses Feld nicht unbearbeitet gelassen. Jedermann wird zugeben, dafs der Werth seiner Nutritionsscalen nicht verlieren kann durch Reihen von sorgfältig ausgeführten Analysen, die denselben Zweck im Auge haben.

Um so mehr ist hier zu beachten, dafs, da der Procentgehalt an Stickstoff in den Körnern u. s. w. so gering ist, die Methode der Herren Varrentrapp und Will zur Bestimmung desselben genauere Resultate geben möchte, als die von Boussingault angewandte Dumas'sche. Die folgenden Analysen von ein und derselben Substanz weichen selten um mehr als $^1/_{10}$ eines Procents von einander ab und obwohl im Allgemeinen meine Bestimmungen und die des ausgezeichneten französischen Chemikers über eine und dieselbe Sorte von Nahrungsmitteln differiren, so thun sie diefs nicht mehr, als sich von der Erzeugung eines und desselben Vegetabils auf verschiedenem Boden erwarten läfst.

Buchweizen (Polygonum fagopyrum) macht eine Ausnahme von dieser Bemerkung. In der Tafel der analytischen Resultate (Boussingault Économie rurale p. 438) hat diese Körnerfrucht einen Procentgehalt an Stickstoff von 2,40, während zwei Sorten des gewöhnlichen Weizens (Triticum vulgare) 2,33 und 2,30 pC. zeigen. Buchweizenmehl von Wien gab, wie unten zu sehen ist, 1,08 pC.

Buchweizenmehl von Polygonum tartaricum, von dem Versuchsfelde des Hohenheimer landwirthschaftlichen Instituts im Königreich Würtemberg erhalten, gab 1,56 pC. Stickstoff, während die Analysen dreier geschätzter Weizenvarietäten, auf demselben Boden gezogen, respective 2,59, 2,60 und 2,69 pC. ergaben. In demselben Buchweizenmehl wurde später ein Gehalt von 22,66 pC. Holzfaser gefunden.

Das Aequivalent des Buchweizens nach Boussingault ist 108, wenn das des Weizens = 100. Die folgenden Analysen geben hierfür die Zahl 170 und den Wiener Buchweizen betreffend die Zahl 245.

Prof. v. Liebig hatte die Güte, die Mehlsorten, Erbsen, Bohnen und Linsen aus Wien kommen zu lassen. Die Körnerfrüchte, mit Ausnahme von Reis und Einkorn, erhielt ich aus der Sammlung des Hohenheimer landwirthschaftlichen Instituts in Würtemberg, da ich die anerkannt besten Varietäten von den in Europa cultivirten Cerealien zu erhalten wünschte. Die Wurzelgewächse sind aus der Umgegend von Giefsen.

Die einzelnen Körnerfrüchte, Mehlsorten und Wurzelgewächse, in dem Zustand, wie ich sie erhielt, wurden bei 100 C. getrocknet. Um Kartoffeln, Rüben, Möhren und Kohlrüben zu trocknen, wurden dieselben in dünne Scheiben geschnitten, schnell zwischen Uhrgläsern gewogen und dem Wasserbade ausgesetzt.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde mit Kupferoxyd ausgeführt und gegen das Ende der Verbrennung Sauerstoffgas aus einer Mischung von Kupferoxyd mit chlorsaurem Kali darüber geleitet. Um eine vollkommne Verbrennung der Holzfaser des Hafers, Buchweizens und der Gerste zu erreichen, wurde das Kupferoxyd in der Röhre theilweise schon (von 1½ Zollen zu 1½ Zollen) mit einer entsprechenden Menge feingepulverten chlorsauren Kalis versetzt. Die Erfahrung bestätigt diese Vorsichtsmafsregel.

Ebenso führte die hornartige Beschaffenheit der Wurzelgewächse nach dem Trocknen dieselbe Schwierigkeit herbei. Es gelang indefs mit Anwendung der obigen Vorsichtsmafsregel, dieselbe zu heben.

Die Holzfaser wurde auf folgende Weise bestimmt. Die in dieser Hinsicht analysirten Substanzen wurden längere Zeit mit verdünnter Salzsäure digerirt, von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit hinweggenommen und von neuem auf dieselbe Weise behandelt. Um noch anhängende Stoffe (Fett etc.?) zu entfernen, wurde ebenso verdünntes Kali angewandt.

Nach zwei Monaten dieser Behandlung wurde die Holzfaser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Epidermis der Hülsenfrüchte wurde *für sich allein* mit Kali behandelt und auf dieselbe Weise bestimmt.

Um die Resultate der Analysen in hundert Theilen auszudrücken, wurden Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel der stickstoffhaltigen Stoffe aus dem gefundenen Stickstoff berechnet *), von dem ganzen Gehalte abgezogen, so dafs die Bestandtheile, welche der Stärke, dem Gummi und Zucker etc.

---

*) Mulders Analyse von geronnenem Eiweifs, Scheerer's und Jones' Analysen von Legumin und Kleber, s. Anal. der Chemie und Pharmacie XXXIX p. 360 und Heldt's Analyse des Klebers von Roggen, s. Anal. der Chemie und Pharmacie XLV p. 198, differiren so wenig von einander, dafs die Formel, nach Mulders Analyse des geronnenen Eiweifses berechnet, angewandt werden konnte, da die geringen Verschiedenheiten keinen Einflufs auf die gefundenen Resultate ausüben. Herr Dr. Rüling hat in seinen noch nicht veröffentlichten Versuchen, deren Resultat er die Güte hatte, mir mitzutheilen, für Kleber 1,14 pC. und für Legumin 0,50 pC. Schwefel gefunden. Der Phosphorgehalt mufste in der Berechnung der Menge der stickstoffhaltigen Bestandtheile vernachlässigt werden. Mucin ist auf dieselbe Weise in Berechnung gebracht, da Analysen von reinem Eiweifs und Kleber mit denen von mucinhaltigem übereinstimmten.

angehörten, übrig blieben. Der Sauerstoff der letztern wurde nach der Formel : C_{12} H_{10} O_{10} *) berechnet.

Weizenmehl aus Wien. No. 1.

I. 1,0883 Grm. verloren bei 100° C. 0,9378.

II. 1,309 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz hinterlassen nach dem Einäschern 0,0091 Grm.

III. 0,862 Grm. der nämlichen hinterlassen nach dem Einäschern 0,0061 Grm.

IV. 0,3805 Grm. der nämlichen gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6370 Grm. Kohlensäure und 0,2186 Grm. Wasser.

V. 0,4190 Grm. der nämlichen gaben 0,7020 Grm. Kohlensäure und 0,2580 Grm. Wasser.

VI. 0,3671 Grm. der nämlichen, gaben 0,6189 Grm. Kohlensäure und 0,2374 Grm. Wasser.

VII. 0,8078 Grm. der nämlichen, gaben mit Natronkalk verbrannt, nach Varrentrapp und Will's Methode zur Stickstoffbestimmung 0,3925 Grm. Platinsalmiak.

VIII. 0,8168 Grm. der nämlichen gaben mit Natronkalk verbrannt 0,3893 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

---

*) Die folgende Reihe der in den analysirten Substanzen vorwaltenden Stoffe nebst ihrer Zusammensetzung rechtfertigt diese Art der Berechnung.

Amylum, Dextrin, Gummi, Holzfaser (Payen) C_{12} H_{10} O_{10}

Rohrzucker C_{12} H_{11} O_{11}

Pectinsäure bei 140° getrocknet (Regnault) C_{12} H_8 O_{11}

nach Mulder C_{12} H_8 O_{10}

Pectin in der Verbindung mit PbO (Frémy) C_{10} H_9 O_{11}.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	45,66	45,69	45,97
Wasserstoff	6,38	6,76	6,96
Stickstoff	3,05	2,99	
Asche	0,69	0,70	
Wasser	13,83.		

Auf 100 Theile berechnet, nach der Seite 170 angeführten Methode, geben die obigen Bestimmungen nachstehende Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	3,00	= 19,15
	Kohlenstoff	10,53	
	Wasserstoff	1,31	
	Sauerstoff	4,08	
	Schwefel	0,23	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	35,23	= 79,77
	Wasserstoff	5,39	
	Sauerstoff	39,15	
	Asche		= 0,70
			99,62.

Weizenmehl aus Wien. No. 2.

I. 3,6365 Grm. verloren bei 100° C. 0,4964 Grm.

II. 1,2599 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterlassen nach dem Einäschern 0,0084 Grm.

III. 0,3643 Grm. der nämlichen gaben 0,6015 Grm. Kohlensäure und 0,2175 Grm. Wasser.

IV. 0,5429 Grm. der nämlichen gaben 0,9022 Grm. Kohlensäure und 0,2248 Grm. Wasser.

V. 0,8705 Grm. der nämlichen gaben 0,2974 Grm. Platinsalmiak.

VI. 0,698 Grm. der nämlichen gaben 0,2331 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,03	45,32
Wasserstoff	6,67	6,63
Stickstoff	2,14	2,10
Asche	0,67	
Wasser	13,65.	

Auf 100 Theile berechnet, nach der Seite 170 angegebenen Methode, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,12	= 13,53
	Kohlenstoff	7,44	
	Wasserstoff	0,93	
	Sauerstoff	2,89	
	Schwefel	0,15	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	37,73	= 85,37
	Wasserstoff	5,72	
	Sauerstoff	41,92	
	Asche		= 0,66
			99,56.

Weizenmehl aus Wien. No. 3.

I. 3,5345 Grm. verloren bei 100° C. 0,4500 Grm.

II. 4,4785 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben Asche 0,0497 Grm.

III. 0,5545 Grm. der nämlichen gaben 0,9339 Grm. Kohlensäure und 0,3377 Grm. Wasser.

IV. 0,3310 Grm. der nämlichen gaben 0,5655 Grm. Kohlensäure und 0,2031 Grm. Wasser.

V. 0,6405 Grm. der nämlichen gaben 0,3514 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,93	46,59
Wasserstoff	6,76	6,81
Stickstoff	3,44	
Asche	1,11	
Wasser	12,73.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	3,44	
	Kohlenstoff	12,08	
	Wasserstoff	1,50	= 21,93
	Sauerstoff	4,68	
	Schwefel	0,25	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	34,97	
	Wasserstoff	5,28	= 78,03
	Sauerstoff	37,97	
	Asche		= 1,11
			100,09.

Talaveraweizen aus Hohenheim.

Triticum vulgare. Diese Varietät hat grofsen Ruf als ein vortheilhaftes Winterkorn. Gelbe Körner von mittlerer Gröfse und etwas zusammengeschrumpft.

10 Körner wogen 0,3606 Grm.

I. 2,3010 Grm. verloren bei 100° C. 0,3551 Grm.

II. 3,9868 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben Asche 0,1116 Grm.

III. 0,2796 Grm. der nämlichen gaben 0,4628 Grm. Kohlensäure und 0,1672 Grm. Wasser.

IV. 0,2387 Grm. der nämlichen gaben 0,3915 Grm. Kohlensäure und 0,1427 Grm. Wasser.

V. 0,6429 Grm. der nämlichen gaben 0,2711 Grm. Platinsalmiak.

Diese entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,14	44,73
Wasserstoff	6,64	5,97
Stickstoff	2,59	
Asche	2,80	
Wasser	15,43.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,59	
	Kohlenstoff	9,09	
	Wasserstoff	1,13	= 16,52
	Sauerstoff	3,53	
	Schwefel	0,18	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	35,84	
	Wasserstoff	5,12	= 80,78
	Sauerstoff	39,82	
	Asche		= 2,80
			100,10.

Whitingtonischer Weizen aus Hohenheim.

Triticum vulgare. Diefs ist eine englische Sorte von grofser Güte. Gelbe oder weifse Körner etwas zusammengeschrumpft.

10 Körner wogen 0,4239 Grm.

I. 2,6221 Grm. verloren bei 100° C. 0,3653 Grm. Wasser.

II. 4,6567 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1460 Grm. Asche.

III. 0,2927 Grm. der nämlichen gaben 0,4747 Grm. Kohlensäure und 0,1834 Grm. Wasser.

IV. 0,3898 Grm. der nämlichen gaben 0,6377 Grm. Kohlensäure und 0,2343 Grm. Wasser.

V. 0,5494 Grm. der nämlichen gaben 0,2343 Grm. Platinsalmiak.

Diese entsprechen den Procenten nach:

	I.	II.
Kohlenstoff	44,23	44,61
Wasserstoff	6,96	6,67
Stickstoff	2,68	
Asche	3,13	
Wasser	13,93.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,68	= 17,09
	Kohlenstoff	9,40	
	Wasserstoff	1,17	
	Sauerstoff	3,65	
	Schwefel	0,19	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	35,02	= 78,58
	Wasserstoff	5,65	
	Sauerstoff	38,91	
	Asche		= 3,13
			99,80.

Sandomierzweizen aus Hohenheim.

Triticum vulgare. Dicke Körner, von etwas unter mittlerer Gröfse und gesunder Beschaffenheit. Diese Sorte ist bekannt als eine der besten in Deutschland.

10 Körner wogen 0,3199 Grm.

I. 4,2256 Grm. verloren bei 100° C. 0,6545 Grm. Wasser.

II. 3,6555 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gab 0,0886 Grm. Asche.

III. 0,5754 Grm. der nämlichen gaben 0,9327 Grm. Kohlensäure und 0,3465 Grm. Wasser.

IV. 0,7303 Grm. der nämlichen gaben 0,3131 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach:

	I.
Kohlenstoff	44,20
Wasserstoff	6,68
Stickstoff	2,69
Asche	2,40
Wasser	15,48.

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,69	= 17,15
	Kohlenstoff	9,44	
	Wasserstoff	1,17	
	Sauerstoff	3,66	
	Schwefel	0,19	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	34,76	= 78,89
	Wasserstoff	5,51	
	Sauerstoff	38,62	
	Asche		= 2,40
			98,44.

Roggenmehl aus Wien. No. 1.

I. 3,253 Grm. verloren bei 100° C. 0,4482 Grm. Wasser.

II. 2,889 Grm. des bei 100° C. getrockneten Mehles gaben 0,0387 Grm. Asche.

III. 3,2285 Grm. gaben 0,0427 Grm. Asche.

IV. 0,3383 Grm. der nämlichen gaben 0,5576 Kohlensäure und 0,1983 Grm. Wasser.

V. 0,3109 Grm. gaben 0,5055 Grm. Kohlensäure und 0,1901 Grm. Wasser.

VI. 0,6519 Grm. der nämlichen gaben 0,1941 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	44,41	44,34
Wasserstoff	6,51	6,79
Stickstoff	1,87	—
Asche	1,34	1,32
Wasser	13,78.	—

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,87	
	Kohlenstoff	6,56	
	Wasserstoff	0,82	= 11,92
	Sauerstoff	2,54	
	Schwefel	0,13	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	37,81	
	Wasserstoff	5,83	= 85,65
	Sauerstoff	42,01	
	Asche		= 1,33
			98,90.

Roggenmehl aus Wien. No. 2.

I. 7,4625 Grm. verloren bei 100° C. 1,0956 Grm. Wasser.

II. 2,8000 Grm. des bei 100° C. getrockneten Mehles gaben 0,0300 Grm. Asche.

III. 0,5312 Grm. der nämlichen gaben 0,8752 Grm. Kohlensäure und 0,3116 Grm. Wasser.

IV. 0,4577 Grm. der nämlichen gaben 0,7626 Grm. Kohlensäure und 0,2720 Grm. Wasser.

V. 0,7558 Grm. der nämlichen gaben 0,3537 Grm. Platinsalmiak.

VI. 0,7378 Grm. der nämlichen gaben 0,3433 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	44,94	45,44
Wasserstoff	6,52	6,60
Stickstoff	2,94	2,92
Asche	1,07	
Wasser	14,68.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,93	
	Kohlenstoff	10,28	
	Wasserstoff	1,28	= 18,69
	Sauerstoff	3,99	
	Schwefel	0,21	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	34,91	
	Wasserstoff	5,28	= 78,97
	Sauerstoff	38,78	
	Asche		= 1,07
			98,73.

Staudenroggen aus Hohenheim.

Secale cereale, Winterkorn. In dem Catalog der Hohenheimer landwirthschaftlichen Anstalt findet sich folgende Bemerkung: „Aufser seinen bekannten Eigenschaften verdient das ausgezeichnet schöne Stroh, das er gewährt, hier Erwähnung.

10 Körner wogen 0,1220 Grm.

I. 4,2303 Grm. verloren bei 100° C. 0,5896 Grm. Wasser.

II. 4,3792 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1078 Grm. Asche.

III. 0,4742 Grm. der nämlichen gaben 0,7879 Grm. Kohlensäure nnd 0,2767 Grm. Wasser.

IV. 0,6281 Grm. der nämlichen gaben 1,0555 Grm. Kohlensäure und 0,3777 Grm. Wasser.

V. 0,6807 Grm. der nämlichen gaben 0,3016 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach:

	I.	II.
Kohlenstoff	45,31	45,83
Wasserstoff	6,48	6,68
Stickstoff	2,78	
Asche	2,43	
Wasser	13,94.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,78	
	Kohlenstoff	9,76	
	Wasserstoff	1,21	= 17,73
	Sauerstoff	3,78	
	Schwefel	0,20	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	35,76	
	Wasserstoff	5,37	= 80,86
	Sauerstoff	39,73	
	Asche		= 2,43
			101,02.

Schulfroggen aus Hohenheim.

Secale cereale arundinaceum. Körner von mittlerer Gröfse und etwas zusammengeschrumpft.

10 Körner wogen 0,1838 Grm.

I. 3,3139 Grm. verloren bei 100° C. 0,4579 Grm. Wasser.

II. 1,4596 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0346 Grm. Asche.

III. 0,2795 Grm. der nämlichen gaben 0,4620 Grm. Kohlensäure und 0,1742 Grm. Wasser.

IV. 0,2632 Grm. der nämlichen gaben 0,4381 Grm. Kohlensäure und 0,1638 Grm. Wasser.

V. 0,6435 Grm. der nämlichen gaben 0,2530 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,08	45,39
Wasserstoff	6,92	6,22
Stickstoff	2,47	
Asche	2,37	
Wasser	13,82.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,47	
	Kohlenstoff	8,67	
	Wasserstoff	1,08	= 15,76
	Sauerstoff	3,36	
	Schwefel	0,18	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	36,56	
	Wasserstoff	5,49	= 82,67
	Sauerstoff	40,62	
	Asche		= 2,37
			100,80.

Polentamehl aus Wien.

Welschkornmehl, gelb und grob.

I. 5,5810 Grm. verloren bei 100° C. 0,7456 Grm. Wasser.

II. 4,3933 Grm. des bei 100° C. getrockneten Mehles gaben 0,0386 Grm. Asche.

III. 3,9323 Grm. des bei 100° C. getrockneten Mehles gaben 0,0331 Grm. Asche.

IV. 0,5444 Grm. des nämlichen gaben 0,9010 Grm. Kohlensäure und 0,3330 Grm. Wasser.

V. 0,5095 Grm. des nämlichen gaben 0,8399 Grm. Kohlensäure und 0,2943 Grm. Wasser.

VI. 0,9055 Grm. des nämlichen gaben 0,3093 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,14	44,96
Wasserstoff	6,89	6,49
Stickstoff	2,14	—
Asche	0,87	0,84
Wasser	13,36.	—

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,14	
	Kohlenstoff	7,51	
	Wasserstoff	0,93	= 13,65
	Sauerstoff	2,92	
	Schwefel	0,15	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	37,53	
	Wasserstoff	5,67	= 84,90
	Sauerstoff	41,70	
	Asche		= 0,86
			99,41.

Gemeiner gelber Mais (Welschkorn) aus Hohenheim.

Zea Mais. Gelbe ovale Körner von mittlerer Gröfse und gesundem Aussehen.

10 Körner wogen 3,5934 Grm.

I. 4,5765 Grm. verloren bei 100° C. 0,6849 Grm. Wasser.

II. 5,0654 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0974 Grm. Asche.

III. 0,4164 Grm. der nämlichen gaben 0,6984 Grm. Kohlensäure und 0,2468 Grm. Wasser.

IV. 0,4103 Grm. der nämlichen gaben 0,6800 Grm. Kohlensäure und 0,2454 Grm. Wasser.

V. 0,7319 Grm. der nämlichen gaben 0,2684 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,74	45,20
Wasserstoff	6,58	6,64
Stickstoff	2,30	
Asche	1,92	
Wasser	14,96.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,30	
	Kohlenstoff	8,07	
	Wasserstoff	1,00	= 14,66
	Sauerstoff	3,13	
	Schwefel	0,16	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	37,38	
	Wasserstoff	5,61	= 84,52
	Sauerstoff	41,53	
	Asche		= 1,92
			101,10.

Einkorn aus Giefsen.

Triticum monococcum.

I. 4,4914 Grm. verloren bei 100° C. 0,6472 Grm. Wasser.

II. 7,1327 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1438 Grm. Asche.

III. 0,6303 Grm. der nämlichen gaben 1,0288 Grm. Kohlensäure und 0,3811 Grm. Wasser.

IV. 0,6757 Grm. der nämlichen gaben 1,1041 Grm. Kohlensäure und 0,4098 Grm. Wasser.

V. 0,7105 Grm. der nämlichen gaben 0,2340 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	44,51	44,56
Wasserstoff	6,71	6,74
Stickstoff	2,07	
Asche	2,01	
Wasser	14,40.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,07	= 13,20
	Kohlenstoff	7,26	
	Wasserstoff	0,90	
	Sauerstoff	2,82	
	Schwefel	0,15	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	37,28	= 84,52
	Wasserstoff	5,82	
	Sauerstoff	41,42	
	Asche		= 2,01
			99,73.

Jerusalemgerste aus Hohenheim.

Hordeum distichon.

10 Körner wogen 0,5312 Grm.

I. 1,9328 Grm. verloren bei 100° C. 0,3247 Grm. Wasser.

II. 2,3553 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0670 Grm. Asche.

III. 0,4457 Grm. der nämlichen gaben 0,7392 Grm. Kohlensäure und 0,2787 Grm. Wasser.

IV. 0,4603 Grm. der nämlichen gaben 0,7728 Grm. Kohlensäure und 0,2913 Grm. Wasser.

V. 0,6910 Grm. der nämlichen gaben 0,2560 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,23	45,78
Wasserstoff	6,94	6,79
Stickstoff	2,31	
Asche	2,84	
Wasser	16,79.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,31	
	Kohlenstoff	8,11	
	Wasserstoff	1,00	= 14,72
	Sauerstoff	3,14	
	Schwefel	0,16	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	37,39	
	Wasserstoff	5,89	= 84,80
	Sauerstoff	41,54	
	Asche		= 2,84
			102,36.

Gemeine Wintergerste aus Hohenheim.

Hordeum vulgare.

10 Körner wogen 0,3955 Grm.

I. 1,5268 Grm. verloren bei 100° C. 0,2107 Grm. Wasser.

II. 2,5708 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1409 Grm. Asche.

III. 0,3244 Grm. der nämlichen gaben 0,5380 Grm. Kohlensäure und 0,1928 Grm. Wasser.

IV. 0,2505 Grm. der nämlichen gaben 0,4152 Grm. Kohlensäure und 0,1611 Grm.

V. 0,5266 Grm. der nämlichen gaben 0,2342 Grm. Platinsalmiak.

VI. 4,3619 der bei 100° C. getrockneten Kerne gaben bei langer Digestion mit verdünnter Salzsäure und Kali, nach der schon beschriebenen Methode, 0,2356 Grm. Holzfaser und damit verbundene anorganische Bestandtheile.

VII. 0,1793 Grm. der nämlichen Holzfaser hinterlassen nach dem Einäschern 0,0035 Grm. Asche.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,23	45,20
Wasserstoff	6,60	7,14
Stickstoff	2,79	
Asche	5,52	
Wasser	13,80	
Hülsen	5,40	
Hülsenasche	1,90.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,79	= 17,70
	Kohlenstoff	9,79	
	Wasserstoff	1,12	
	Sauerstoff	3,80	
	Schwefel	0,20	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	35,43	= 80,64
	Wasserstoff	5,85	
	Sauerstoff	39,36	
	Asche		= 5,52
			103,86.

	Bei 100° getrocknet.	In frischem Zustande.
Stickstoffhaltige Bestandtheile.	17,70	15,26
Anorganische Bestandtheile.	5,52	4,76
Holzfaser	5,30	4,57
Stärke, Zucker etc.	71,48	61,61
Wasser		13,80
	100,00.	100,00.

Kamschatkahafer aus Hohenheim.

Avena sativa.

10 Körner wogen 0,3446 Grm.

I. 2,3657 Grm. verloren bei 100° C. 0,3018 Grm. Wasser.

II. 3,1728 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1032 Grm. Asche.

III. 0,4310 Grm. der nämlichen gaben 0,7341 Grm. Kohlensäure und 0,2552 Grm. Wasser.

IV. 0,4001 Grm. der nämlichen gaben 0,6830 Grm. Kohlensäure und 0,2427 Grm. Wasser.

V. 0,4102 Grm. der nämlichen gaben 0,1581 Grm. Platinsalmiak.

VI. 0,6207 Grm. der nämlichen gaben 0,2324 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	46,45	46,55
Wasserstoff	6,55	6,73
Stickstoff	2,42	2,35
Asche	3,26	
Wasser	12,71.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,39	
	Kohlenstoff	8,39	
	Wasserstoff	1,04	= 15,24
	Sauerstoff	3,25	
	Schwefel	0,17	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	38,11	
	Wasserstoff	5,60	= 86,05
	Sauerstoff	42,34	
	Asche		= 3,26
			104,55.

Weifser früher Rispenhafer aus Hohenheim.

Avena sativa. Schöne dicke Körner von gesunder Beschaffenheit.

10 Körner wogen 0,3689 Grm.

I. 1,7548 Grm. verloren bei 100° C. 0,2271 Grm. Wasser.

II. 1,8486 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0765 Grm. Wasser.

III. 0,3539 Grm. der nämlichen gaben 0,6057 Grm. Kohlensäure und 0,2144 Grm. Wasser.

IV. 0,2410 Grm. der nämlichen gaben 0,4123 Grm. Kohlensäure und 0,1451 Grm. Wasser.

V. 0,4977 Grm. der nämlichen gaben 0,2236 Grm. Platinsalmiak.

VI. 3,5498 Grm. der bei 100° C. getrockneten Körner lassen nach langer Behandlung mit verdünnter Salzsäure, Kali und destillirtem Wasser und Trocknen bei 100° C. 0,5916 Grm. Hülsen.

VII. 0,4197 Grm. der bei 100° C. getrockneten Hülsen gaben 0,0140 Grm. Asche.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach:

	I.	II.
Kohlenstoff	46,68	46,66
Wasserstoff	6,73	6,69
Stickstoff	2,82	
Asche	4,14	
Wasser	12,94	
Hülsen	16,66	
Hülsenasche	3,35.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,82	
	Kohlenstoff	9,90	
	Wasserstoff	1,23	= 17,99
	Sauerstoff	3,84	
	Schwefel	0,20	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	36,76	
	Wasserstoff	5,48	= 83,08
	Sauerstoff	40,84	
	Asche		= 4,14
			105,21.

	Bei 100° getrocknet.	In frischem Zustande.
Stickstoffhaltige Bestandtseile.	17,99	15,67
Anorganische Bestandtheile.	4,14	3,60
Holzfaser	16,10	14,01
Stärke, Zucker etc.	61,76	53,78
Wasser	—	12,94
	100,00	100,00.

Da die Holzfaser = 16,10 pC., gröfstentheils von den Hülsen herrührt, so nimmt dieses Korn seine Stelle unter den an stickstoffhaltigen Bestandtheilen reichsten Getreidcarten ein, 2,82 pC. Stickstoff in den Körnern mit den Hülsen sind gleich 3,38 pC. ohne Hülsen.

Gemeiner Reis.

Oryza sativa.

I. 7,4606 Grm. verloren bei 100° C. 1,1301 Grm. Wasser.

II. 8,3670 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0306 Grm. Asche.

III. 0,7158 Grm. der nämlichen gaben 1,1701 Grm. Kohlensäure und 0,4244 Grm. Wasser.

IV. 0,6095 Grm. der nämlichen gaben 0,9982 Grm. Kohlensäure und 0,3559 Grm. Wasser.

V. 1,5609 Grm. der nämlichen gaben 0,2892 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	44,57	44,66
Wasserstoff	6,58	6,48
Stickstoff	1,16	
Asche	0,36	
Wasser	15,14.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,16	
	Kohlenstoff	4,07	
	Wasserstoff	0,51	= 7,40
	Sauerstoff	1,58	
	Schwefel	0,08	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	40,54	
	Wasserstoff	6,02	= 91,60
	Sauerstoff	45,04	
	Asche		= 0,36
			99,36.

Buchweizenmehl aus Wien.

I. 7,3962 Grm. verloren bei 100° C. 1,1187 Grm. Wasser.

II. 5,1500 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0564 Grm. Asche.

III. 0,5041 Grm. der nämlichen gaben 0,8194 Grm. Kohlensäure und 0,2911 Grm. Wasser.

IV. 0,3441 Grm. der nämlichen gaben 0,5577 Grm. Kohlensäure und 0,2061 Grm. Wasser.

V. 1,1295 Grm. der nämlichen gaben 0,2062 Grm. Platinsalmiak.

VI. 0,9536 Grm. der nämlichen gaben 0,1561 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	44,36	44,20
Wasserstoff	6,42	6,68
Stickstoff	1,14	1,03
Asche	1,09	
Wasser	15,12.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,08	
	Kohlenstoff	3,79	
	Wasserstoff	0,47	= 6,88
	Sauerstoff	1,47	
	Schwefel	0,07	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	40,48	
	Wasserstoff	6,07	= 91,52
	Sauerstoff	44,97	
	Asche		= 1,09
			99,49.

Tartarischer Buchweizen aus Hohenheim.

Polygonum tartaricum. Diese Species unterscheidet sich von P. fagopyrum dadurch, dafs ihre Hülsen mit Falten und Auswüchsen versehen sind, während die der letztern glatt sind.

10 Körner wogen 0,2566 Grm.

I. 2,7598 Grm. verloren bei 100° C. 0,3916 Grm. Wasser.

II. 2,5924 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0597 Grm. Asche.

III. 0,4245 Grm. der nämlichen gaben 0,7013 Grm. Kohlensäure und 0,2503 Grm. Wasser.

IV. 0,3401 Grm. der nämlichen gaben 0,5710 Grm. Kohlensäure und 0,1943 Grm. Wasser.

V. 0,5677 Grm. der nämlichen gaben 0,1407 Grm. Platinsalmiak.

VI. 5,0444 Grm. der bei 100° C. getrockneten Körner lassen nach langer Digestion mit verdünnter Salzsäure und Kali, Auswaschen mit destillirtem Wasser und Trocknen bei 100° C. 1,1438 Grm. Hülsen.

VII. 0,7100 Grm. der nämlichen Hülsen gaben 0,0006 Grm. Asche.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,06	45,79
Wasserstoff	6,55	6,35
Stickstoff	1,56	
Asche	2,30	
Wasser	14,19	
Hülsen	22,67	
Hülsenasche	0,08.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,56	
	Kohlenstoff	5,47	
	Wasserstoff	0,68	= 9,94
	Sauerstoff	2,12	
	Schwefel	0,11	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	40,29	
	Wasserstoff	5,77	= 90,38
	Sauerstoff	44,32	
	Asche		= 2,30
			102,62.

	Bei 100° getrocknet.	In frischem Zustande.
Stickstoffhaltige Bestandtheile.	9,94	7,94
Anorganische Bestandtheile.	2,30	1,97
Holzfaser	22,66	19,44
Stärke, Zucker etc.	65,40	56,46
Wasser	—	14,19
	100,00	100,00.

Tischerbsen aus Wien.

Pisum sativum. Schöne dicke Körner von mittlerer Gröfse und gesunder Beschaffenheit.

10 Körner wogen 2,6080 Grm.

I. 4,4804 Grm. verloren bei 100° C. 0,6018 Grm. Wasser.

II. 2,1600 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0687 Grm. Asche.

III. 0,4527 Grm. der nämlichen gaben 0,7476 Grm. Kohlensäure und 0,2789 Grm. Wasser.

IV. 0,3810 Grm. der nämlichen gaben 0,6314 Grm. Kohlensäure und 0,2272 Grm. Wasser.

V. 0,8603 Grm. der nämlichen gaben 0,6047 Grm. Platinsalmiak.

VI. 5,2332 Grm. der bei 100° C. getrockneten Körner lassen nach Behandlung mit Wasser, zur Trennung der Hülsen und langer Digestion derselben mit verdünnter Schwefelsäure, Auswaschen mit destillirtem Wasser und Trocknen bei 100° C. 0,1005 Grm. Hülsen.

VII. 0,3962 Grm. der nämlichen Hülsen lassen nach dem Einäschern 0,0098 Grm. Asche.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,04	45,20
Wasserstoff	6,84	6,62
Stickstoff	4,42	
Asche	3,18	
Wasser	13,43	
Hülsen	7,65	
Hülsenasche	2,47.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoff	4,42	
Kohlenstoff	15,51	
Wasserstoff	1,93	= 28,02
Sauerstoff	6,02	
Schwefel	0,14	
Kohlenstoff	29,61	
Wasserstoff	4,80	= 67,31
Sauerstoff	32,90	
Asche		= 3,18
		98,51.

Legumin nach der Analyse von Dumas und Cahours gab für die obigen Bestimmungen 102,00 *).

	Bei 100° C. getrocknet.	In frischem Zustande.
Stickstoffhaltige Bestandtheile.	28,02	24,41
Anorganische Bestandtheile.	3,18	2,75
Holzfaser	7,47	6,46
Stärke, Zucker etc.	61,35	52,95
Wasser	—	13,43
	100,00.	100,00.

Felderbsen aus Giefsen.

Pisum sativum. Unter mittlerer Gröfse.

10 Körner wogen 1,9829 Grm.

I. 3,5904 Grm. verloren bei 100° C. 0,7002 Grm. Wasser.

II. 2,2455 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0628 Grm. Asche.

III. 0,6178 Grm. der nämlichen gaben 1,0267 Grm. Kohlensäure und 0,3572 Grm. Wasser.

IV. 0,6467 Grm. der nämlichen gaben 0,4708 Grm. Platinsalmiak.

V. 31,925 Grm. der bei 100° C. getrockneten Körner gaben bei der schon beschriebenen Behandlung 1,9510 Grm. Hülsen.

VI. 0,7232 Grm. der nämlichen Hülsen gaben 0,0135 Grm. Asche.

---

*) Ihre Analyse gab C = 50,5, H = 6,8, N = 18,5, O = 24,1. Ann. de Chim. et Phys. VI. 385.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

Kohlenstoff	45,32
Wasserstoff	6,42
Stickstoff	4,57
Asche	2,79
Wasser	19,50
Hülsen	6,11
Hülsenasche	1,86.

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	4,57	= 29,18
	Kohlenstoff	16,04	
	Wasserstoff	2,00	
	Sauerstoff	6,43	
	Schwefel	0,14	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	29,28	= 66,23
	Wasserstoff	4,42	
	Sauerstoff	32,53	
	Asche		= 2,79
			98,10.

Legumin nach Dumas und Cahours gab die für obigen Bestimmungen 101,06.

	Bei 100° C. getrocknet.	In frischem Zustande.
Stickstoffhaltige Bestandtheile.	29,18	23,49
Anorganische Bestandtheile.	2,79	2,24
Holzfaser	6,00	4,83
Stärke, Zucker etc.	62,03	51,14
Wasser	—	19,50
	100,00.	100,00.

Tischbohnen aus Wien.

Phaseolus vulgaris. Schöne dicke Körner von kaum mittlerer Gröfse und gesunder Beschaffenheit.

10 Körner wogen 3,1431 Grm.

I. 2,9467 Grm. verloren bei 100° C. 0,3953 Grm. Wasser.

II. 2,8422 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1244 Grm. Asche.

III. 0,4648 Grm. der nämlichen gaben 0,7721 Grm. Kohlensäure und 0,2747 Grm. Wasser.

IV. 0,4334 Grm. der nämlichen gaben 0,7126 Grm. Kohlensäure und 0,2617 Grm. Wasser.

V. 0,9082 Grm. der nämlichen gaben 0,6457 Grm. Platinsalmiak.

VI. 13,6091 Grm. der bei 100° C. getrockneten Körner gaben bei der schon beschriebenen Behandlung 0,5461 Grm. Hülsen.

VII. 0,5510 Grm. der bei 100° C. getrockneten Hülsen gaben 0,0212 Grm. Asche.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach:

	I.	II.
Kohlenstoff	45,30	45,84
Wasserstoff	6,56	6,76
Stickstoff	4,47	
Asche	4,38	
Wasser	13,41	
Hülsen	4,11	
Hülsenasche	3,84	
Holzfaser	3,86.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	4,47	
	Kohlenstoff	15,69	
	Wasserstoff	1,95	= 28,54
	Sauerstoff	6,39	
	Schwefel	0,14	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	29,38	
	Wasserstoff	4,68	= 66,70
	Sauerstoff	32,64	
	Asche		= 4,38
			99,63.

Nach der Analyse des Legumins von Dumas und Cahours gab die Berechnung 102,99.

	Bei 100° getrocknet.	In frischem Zustande.
Stickstoffhaltige Bestandtheile.	28,54	24,71
Anorganische Bestandtheile.	4,38	5,79
Holzfaser	3,86	3,34
Stärke, Zucker etc.	63,22	54,75
Wasser	—	13,41
	100,00	100,00.

Grofse weifse Bohnen aus Giefsen.

Vicia faba. Weifse dicke Körner von gesundem Aussehen. 10 Körner wogen 5,289 Grm.

I. 7,4054 Grm. verloren bei 100° C. 1,1705 Grm. Wasser.

II. 2,7950 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1150 Grm. Asche.

III. 0,4987 Grm. der nämlichen gaben 0,8255 Grm. Kohlensäure und 0,3053 Grm. Wasser.

IV. 0,7238 Grm. der nämlichen gaben 0,5291 Grm. Platinsalmiak.

V. 44,5335 Grm. der bei 100° C. getrockneten Körner gaben bei dem schon beschriebenen Verfahren 1,9680 Grm. Hülsen.

VI. 0,8335 Grm. der nämlichen Hülsen gaben 0,0624 Grm. Asche.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

Kohlenstoff	45,18
Wasserstoff	6,80
Stickstoff	4,59
Asche	4,01
Wasser	15,80
Hülsen	4,41
Hülsenasche	7,48
Holzfaser	4,09.

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	4,59	= 29,31
	Kohlenstoff	16,11	
	Wasserstoff	2,00	
	Sauerstoff	6,47	
	Schwefel	0,14	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	29,07	= 66,17
	Wasserstoff	4,80	
	Sauerstoff	32,30	
	Asche		= 4,01
			99,49.

Nach der Analyse des Legumins von Dumas und Cahours gab die Berechnung 102,73.

	Bei 100° getrocknet.	In frischem Zustande.
Stickstoffhaltige Bestandtheile.	29,31	24,67
Anorganische Bestandtheile.	4,01	3,37
Holzfaser	4,09	3,44
Stärke, Zucker etc.	62,59	52,72
Wasser	—	15,80
	100,00	100,00.

Linsen aus Wien.

Ervum lins. Körner von gesunder Beschaffenheit.

I. 9,3074 Grm. verloren bei 100° C. 1,2108 Grm. Wasser.

II. 2,1669 Grm. Mehl derselben verlor bei 100° C. 0,2820 Grm. Wasser.

III. 1,4724 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0402 Grm. Asche.

IV. 0,3511 Grm. der nämlichen gaben 0,5813 Grm. Kohlensäure und 0,2362 Grm. Wasser.

V. 0,3863 Grm. der nämlichen gaben 0,6452 Grm. Kohlensäure und 0,2122 Grm. Wasser.

VI. 0,6797 Grm. der nämlichen gaben 0,5198 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,15	45,55
Wasserstoff	6,71	6,79
Stickstoff	4,77	—
Asche	2,60	—
Wasser	13,01	13,01.

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	4,77	= 30,46
	Kohlenstoff	16,74	
	Wasserstoff	2,08	
	Sauerstoff	6,72	
	Schwefel	0,15	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	28,61	= 65,06
	Wasserstoff	4,67	
	Sauerstoff	31,78	
	Asche		= 2,60
			98,12.

Nach der Analyse des Legumins von Dumas und Cahours gab die Berechnung 101,34.

Weifse Kartoffeln aus Giefsen.

Solanum tuberosum.

I. 1,1455 Grm. verloren bei 100° C. 0,8586 Grm. Wasser.

II. 3,2201 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1163 Grm. Asche.

III. 0,5814 Grm. der nämlichen gaben 0,9351 Grm. Kohlensäure und 0,3139 Grm. Wasser.

IV. 1,1530 Grm. der nämlichen gaben 0,2833 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

Kohlenstoff	43,86
Wasserstoff	6,06
Stickstoff	1,56
Asche	3,61
Wasser	74,95.

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,56	
	Kohlenstoff	5,47	
	Wasserstoff	0,68	= 9,96
	Sauerstoff	2,14	
	Schwefel	0,11	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	38,39	
	Wasserstoff	5,32	= 86,36
	Sauerstoff	42,65	
	Asche		= 3,61
			99,93.

Blaue Kartoffeln aus Giefsen.

Solanum tuberosum.

I. 2,8369 Grm. verloren bei 100° C. 1,9558 Grm. Wasser.

II. 3,6446 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1226 Grm. Asche.

III. 0,8315 Grm. der nämlichen gaben 1,3260 Grm. Kohlensäure und 0,4711 Grm. Wasser.

IV. 0,7625 Grm. der nämlichen gaben 1,2030 Grm. Kohlensäure und 0,4345 Grm. Wasser.

V. 1,3485 Grm. der nämlichen gaben 0,2587 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	43,49	43,02
Wasserstoff	6,29	6,33
Stickstoff	1,20	
Asche	3,36	
Wasser	68,94.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,20	= 7,66
	Kohlenstoff	4,21	
	Wasserstoff	0,52	
	Säuerstoff	1,65	
	Schwefel	0,08	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	39,04	= 88,20
	Wasserstoff	5,79	
	Sauerstoff	43,37	
	Asche		= 3,36
			99,22.

Möhren aus Giefsen.

Daucus carota.

I. 2,6735 Grm. verloren bei 100° C. 2,3021 Grm. Wasser.

II. 1,6379 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0946 Grm. Asche.

III. 0,6668 Grm. der nämlichen gaben 1,0597 Grm. Kohlensäure und 0,3736 Grm. Wasser.

IV. 0,6797 Grm. der nämlichen gaben 0,1885 Grm. Platinsalmiak.

V. 0,7043 Grm. der nämlichen gaben 0,1790 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	43,34	—
Wasserstoff	6,22	—
Stickstoff	1,74	1,59
Asche	5,77	
Wasser	86,10.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,67	
	Kohlenstoff	5,87	
	Wasserstoff	0,73	= 10,66
	Sauerstoff	2,27	
	Schwefel	0,12	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	37,47	
	Wasserstoff	5,49	= 84,59
	Sauerstoff	41,63	
	Asche		= 5,77
			101,02.

Rothe Rüben aus Giefsen.

Beta vulgaris rapacea.

I. 1,6173 Grm. verloren bei 100° C. 1,3200 Grm. Wasser.

II. 2,3399 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1505 Grm. Asche.

III. 0,4875 Grm. der nämlichen gaben 0,7325 Grm. Kohlensäure und 0,2512 Grm. Wasser.

IV. 0,5505 Grm. der nämlichen gaben 0,2152 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

Kohlenstoff	40,99
Wasserstoff	5,72
Stickstoff	2,43
Asche	6,43
Wasser	81,61.

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	2,43	= 15,50
	Kohlenstoff	8,53	
	Wasserstoff	1,06	
	Sauerstoff	3,31	
	Schwefel	0,17	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	32,46	= 73,18
	Wasserstoff	4,66	
	Sauerstoff	36,06	
	Asche		= 6,43
			95,11.

Péligot fand in den genannten Rübensorten :

10,6	pC.	Zucker,
2,8	„	Kleber (in frischem Zustande berechnet),
1,1	„	unorganische Bestandtheile,
81,6	„	Wasser lassen nur
4,9	„	Holzfaser etc. übrig in
100	„	Theilen.

Runkelrüben aus Giefsen.

Beta cicla.

I. 1,8545 Grm. verloren bei 100° C. 1,5255 Grm. Wasser.

II. 2,2840 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1148 Grm. Asche.

III. 0,4530 Grm. der nämlichen gaben 0,6853 Grm. Kohlensäure und 0,2587 Grm. Wasser.

IV. 0,4057 Grm. der nämlichen gaben 0,6165 Grm. Kohlensäure und 0,2202 Grm. Wasser.

V. 0,5660 Grm. der nämlichen gaben 0,1635 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	41,25	41,45
Wasserstoff	6,34	6,03
Stickstoff	1,81	
Asche	5,02	
Wasser	82,25.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,81	= 11,54
	Kohlenstoff	6,35	
	Wasserstoff	0,79	
	Sauerstoff	2,46	
	Schwefel	0,13	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	34,74	= 78,49
	Wasserstoff	5,15	
	Sauerstoff	58,60	
	Asche		= 5,02
			99,05.

Gelbe Rüben aus Giefsen.

Brassica napobrassica.

I. 2,2981 Grm. verloren bei 100° C. 1,9139 Grm. Wasser.

II. 2,5171 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1010 Grm. Asche.

III. 0,6762 Grm. der nämlichen gaben 1,1226 Grm. Kohlensäure und 0,3665 Grm. Wasser.

IV. 0,6122 Grm. der nämlichen gaben 1,0180 Grm. Kohlensäure und 0,3306 Grm. Wasser.

V. 0,7625 Grm. der nämlichen gaben 0,1765 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.
Kohlenstoff	45,27	45,35
Wasserstoff	6,02	6,00
Stickstoff	1,45	
Asche	4,1	
Wasser	83,28.	

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,45	
	Kohlenstoff	5,09	
	Wasserstoff	0,63	= 9,24
	Sauerstoff	1,97	
	Schwefel	0,10	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	40,23	
	Wasserstoff	5,38	= 90,32
	Sauerstoff	44,71	
	Asche		= 4,01
			103,57.

Kohlrüben aus Giefsen.

Brassica rapa. Weifs und rund.

I. 0,8742 Grm. verloren bei 100° C. 0,7674 Grm. Wasser.

II. 1,7487 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1229 Grm. Asche.

III. 0,4376 Grm. der nämlichen gaben 0,6953 Grm. Kohlensäure und 0,2225 Grm. Wasser.

IV. 0,2831 Grm. der nämlichen gaben 0,4472 Grm. Kohlensäure und 0,1548 Grm. Wasser.

V. 0,5976 Grm. der nämlichen gaben 43,42 pC. Kohlenstoff und 5,91 pC. Wasserstoff.

VI. 0,7969 Grm. der nämlichen gaben 0,2523 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,33	43,08	43,42
Wasserstoff	5,64	6,04	5,91
Stickstoff	1,98		
Asche	7,03		
Wasser	87,78.		

Auf 100 Theile wie früher berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	Stickstoff	1,98	
	Kohlenstoff	6,95	
	Wasserstoff	0,86	= 12,62
	Sauerstoff	2,69	
	Schwefel	0,14	
Stickstofffreie Bestandtheile.	Kohlenstoff	36,24	
	Wasserstoff	4,82	= 81,33
	Sauerstoff	40,27	
	Asche		= 7,02
			100,97.

Weifse Zwiebeln aus Giefsen.

I. 4,3169 Grm. verloren bei 100° C. 4,0478 Grm. Wasser.

II. 0,6775 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0578 Grm. Asche.

III. 0,6726 Grm. der nämlichen gaben 0,1272 Grm. Platinsalmiak.

Diese Bestimmungen entsprechen den Procenten nach :

Stickstoff	1,18
Asche	8,53
Wasser	93,78.

Hülsen.

Namen.	100 Theile hinterlassen Rückstand, Hülsen bei 100° C.	Asche der Hülsen.	Holzfaser.
Gemeine Wintergerste . .	5,40	1,90	5,30
Tartarischer Buchweizen . .	22,67	0,08	22,66
Rispenhafer	16,66	3,35	16,10
Tischerbsen	7,65	2,47	7,47
Felderbsen	6,11	1,86	6,00
Tischbohnen	4,01	3,84	3,86
Grofse weifse Bohnen . .	4,41	7,48	4,09

Relativer Werth der einzelnen Körner nach dem Gewicht und dem Stickstoffgehalt.

Namen.	10 Körner in frischem Zustande wogen.	Relatives Gewicht der einzelnen Körner, Staudenroggen 1.	Stickstoff pC. in frischem Zustande.	Relativer Stickstoffgehalt in den einzelnen Körnern Staudenroggen 1.
Staudenroggen . . .	0,1220 Grm.	1	2,39	1
Schilfroggen . . .	0,1838 „	1,5	2,13	1,3
Talaveraweizen . . .	0,3606 „	3	2,19	2,7
Whitingtonischer Weizen .	0,4239 „	3,5	2,30	2,9
Sandomierzweizen . . .	0,3199 „	2,8	2,13	2,4
Welschkorn	3,5934 „	29,4	1,95	24,0
Jerusalemgerste . . .	0,5312 „	4,3	1,92	3,6
Gemeine Gerste . . .	0,3955 „	3,2	2,40	2,4
Kamschatka Hafer . .	0,3446 „	2,8	2,08	2,4
Früher Rispenhafer . .	0,3689 „	3	2,45	3,1
Tartarischer Buchweizen .	0,2566 „	2,1	1,33	1,2
Tischerbsen	2,6080 „	21,4	3,83	34,3
Felderbsen	1,9828 „	16,3	3,68	25,1
Tischbohnen . . .	3,1431 „	25,5	3,87	41,2
Grofse weifse Bohnen .	5,2890 „	43,3	3,86	69,9

Namen.	Stickstoff.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Schwefel.	Asche.
Weizenmehl aus Wien. No. 1.	3,00	45,74	6,70	43,23	0,23	0,70
„ „ „ No. 2.	2,12	45,18	6,65	44,81	0,15	0,66
„ „ „ No. 3.	3,44	46,86	6,78	42,65	0,25	1,10
Talaveraweizen aus Hohenheim	2,59	44,93	6,25	43,35	0,18	2,80
Whitingtonischer Weizen a. Hoh.	2,68	44,42	6,82	42,56	0,19	3,13
Sandomierzweizen aus Hohenheim	2,69	44,20	6,68	42,28	0,19	2,40
Roggenmehl aus Wien. No. 1.	1,87	44,37	6,65	44,55	0,13	1,33
„ „ „ No. 2.	2,93	45,19	6,56	42,77	0,21	1,07
Staudenroggen aus Hohenheim	2,78	45,52	6,58	43,51	0,15	0,86
Schilfroggen aus Hohenheim	2,47	45,23	6,57	43,98	0,18	2,37
Polentamehl aus Wien	2,14	45,04	6,60	44,62	0,15	0,86
Welschkorn aus Hohenheim	2,30	45,45	6,61	44,66	0,16	1,92
Einkorn aus Gieſsen	2,07	44,54	6,72	44,24	0,15	2,01
Jerusalemgerste aus Hohenheim	2,31	45,50	6,87	44,68	0,16	2,84
Gemeine Wintergerste a. Hohenh.	2,79	45,22	6,99	42,16	0,20	5,52
Kamschatkahafer aus Hohenh.	2,39	46,50	6,64	45,59	0,17	3,26
Weifser früher Rispenhafer a. Hoh.	2,82	46,66	6,71	44,68	0,20	4,14
Gemeiner Reis	1,16	44,61	6,53	46.62	0,08	0,36
Buchweizenmehl aus Wien	1,08	44,27	6,54	46,50	0,07	1,09
Tartarischer Buchweizen a. Hoh.	1,56	45,42	6,45	46,50	0,11	2,30
Tischerbsen aus Wien	4,42	45,12	6,73	37,92	0,14	3,18
Felderbsen aus Gieſsen	4,57	45,33	6,42	38,75	0,14	2,79
Tischbohnen aus Wien	4,47	45,07	6,63	38,73	0,14	4,38
Grofse weifse Bohnen a. Gieſsen	4,59	45,18	6,80	38,55	0,14	4,01
Linsen aus Wien	4,77	45,35	6,75	38,28	0,15	2,60
Weifse Kartoffeln aus Gieſsen	1,56	43,86	6,00	44,77	0,11	3,61
Blaue „ „ „	1,20	43,25	6,31	45,00	0,08	3,36
Möhren aus Gieſsen	1,67	43,34	6,22	43,90	0,12	5,77
Rothe Rüben aus Gieſsen	2,43	40,99	5,72	39,37	0,17	6,43
Runkelrüben „ „	1,81	41,09	5,94	41,06	0,13	5,02
Gelbe Rüben „ „	1,45	45,31	6,61	42,59	0,10	4,01
Kohlrüben „ „	1,98	43,19	5,68	42,96	0,14	7,02
Zwiebeln „ „	1,18	—	—	—	—	8,53

Tabelle für die stickstoffhaltigen Bestandtheile.

Namen.	Stickstoffhaltige Bestandtheile.		Wasser.
	Bei 100° getrocknet.	In frischem Zustande.	
Weizenmehl aus Wien. No. 1.	19,16	16,51	13,85
„ „ „ No. 2.	13,54	11,69	13,65
„ „ „ No. 3.	21,97	19,17	12,73
Talaveraweizen aus Hohenheim	16,54	13,98	15,43
Whitingtonischer Weizen a. Hohenheim	17,11	14,72	13,93
Sandomierzweizen aus Hohenheim	17,18	14,51	15,48
Roggenmehl aus Wien. No. 1.	11,94	10,34	13,78
„ „ „ No. 2.	18,71	15,96	14,68
Staudenroggen aus Hohenheim	17,75	15,27	13,94
Schilfroggen aus Hohenheim	15,77	13,59	13,82
Polentamehl aus Wien	13,66	11,53	13,36
Welschkorn aus Hohenheim	14,68	12,48	14,96
Einkorn aus Gieſsen	13,22	11,30	14,40
Jerusalemgerste aus Hohenheim	14,74	12,26	16,79
Gemeine Wintergerste aus Hohenheim	17,81	15,35	13,80
Kamschatkahafer aus Hohenheim	15,26	13,32	12,71
Weiſser früher Rispenhafer aus Hohenh.	18,00	15,67	12,94
Derselbe ohne Hülsen aus Hohenh.	21,57	18,78	12,94
Gemeiner Reis	7,40	6,27	15,14
Buchweizenmehl aus Wien	6,89	5,84	15,12
Tartarischer Buchweizen aus Hohenh.	9,96	7,94	14,19
Tischerbsen aus Wien	28,02	24,41	13,43
Felderbsen aus Gieſsen	29,18	23,49	19,50
Tischbohnen aus Wien	28,54	24,71	13,41
Groſse weiſse Bohnen aus Gieſsen	29,31	24,67	15,80
Linsen aus Wien	30,46	26,50	13,01
Weiſse Kartoffeln aus Gieſsen	9,96	2,49	74,95
Blaue „ „ „	7,66	2,37	68,94
Möhren aus Gieſsen	10,66	1,48	86,10
Rothe Rüben aus Gieſsen	15,50	2,83	81,61
Runkelrüben aus Gieſsen	11,56	2,04	82,25
Gelbe Rüben aus Gieſsen	9,25	1,54	83,28
Kohlrüben aus Gieſsen	12,64	1,54	87,78
Zwiebeln aus Gieſsen	7,53	0,46	93,78

Tabellarische Uebersicht des Nahrungswerthes in Aequivalenten, Weizen zu 100 gesetzt.

Namen.	Theorie		Versuch
	Bei 100°C. getrocknet	Im frischen Zustande.	Im frischen Zustande.
Weizen	100	100	94
Roggen	98,8	97,6	97,6
Welschkorn	115	113	108
Einkorn	128	124,6	—
Gerste	104	102	101,5
Rispenhafer	92	90	112,7
Derselbe ohne Hülsen	78	76,3	—
Kamschatka Hafer	110	106	112,7
Gemeiner Reis	220	225	—
Tartarischer Buchweizen	170	166	122,7
Tischerbsen aus Wien	59,9	57,6	90,7
Felderbsen aus Giefsen	57,7	60	90,7
Tischbohnen aus Wien	59,2	57	94,7
Grofse weifse Bohnen aus Giefsen	58,8	57	94,7
Linsen aus Wien	55,5	53	—
Weifse Kartoffeln aus Giefsen	169,8	565,6	429
Blaue „ „ „	220,8	596,3	429
Möhren aus Giefsen	158,6	959,4	545,4
Rothe Rüben aus Giefsen	109	501,5	—
Runkelrüben „ „	146	689,5	643
Gelbe Rüben „ „	182,7	919,4	589,7
Kohlrüben „ „	133,8	919,4	1000
Zwiebeln „ „	224,6	210,6	—

Die letzte Columne in obiger Tabelle enthält die durchschnittlichen Resultate des Experiments zur Erlangung praktischer Aequivalente, wie sie von Boussingault (Seite 292 — 295, deutsche Ausgabe seiner Landwirthschaft) gegeben sind. Eins der Resultate mit Weizen wurde, da es von den andern zu sehr abwich, unbeachtet gelassen.

Vergleicht man die vorstehenden Resultate mit einander und mit den schon bekannten, so lassen sich folgende Schlüsse dadurch rechtfertigen :

Dafs ein und dieselbe Körnerfrucht unter verschiedenen klimatischen und Bodenverhältnissen verschieden reich an stickstoffhaltigen Bestandtheilen ist.

Dafs Weizen- und Roggenmehlsorten, die den äufseren Kennzeichen nach nicht zu unterscheiden sind, um ein ganzes Dritttheil ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile differiren können.

Dafs $^1/_7$ des ganzen Gewichts der Körnerfrüchte das Maximum des Feuchtigkeitsgehaltes ist.

Dafs die Wurzelgewächse von verschiedenen Bodenarten gleichfalls in ihrem Stickstoffgehalte differiren.

Dafs der Wassergehalt bei ein und derselben Species in frischem Zustande eine unveränderliche Gröfse besitzt.

Dafs Rüben, Möhren und Kohlrüben einen gröfseren Wassergehalt besitzen, als die Kartoffeln.

Dafs zwischen Erbsen, Bohnen und Linsen hinsichtlich des Stickstoffgehaltes geringe Unterschiede, zwischen diesen und irgend einem anderen Nahrungsmittel aber bedeutende Differenzen herrschen, dafs somit diese Hülsenfrüchte in einem gleichem Gewicht eine weit gröfsere Menge Nahrung darbieten.

Dafs verschiedene der oben analysirten Substanzen Bestandtheile enthalten müssen, deren Zusammensetzung etwas bedeutender von der des Stärkemehls und Klebers abweicht.

Dafs die Asche der Möhren, Rüben, Kohlrüben und Kartoffeln, wie Prof. v. Liebig schon beobachtet hat, kohlensaure Salze enthalten, somit auf einen Gehalt an organischer Säure hinweisen.

Endlich, dafs die Verschiedenheiten zwischen den Nahrungsäquivalenten, welche aus diesen Bestimmungen abgeleitet werden können und denjenigen, welche man aus im Grofsen ausgeführten Fütterungsversuchen erhalten hat, und besonders noch die Unterschiede in den Resultaten der letzteren Klasse von Versuchen, sich aus folgenden Ursachen datiren:

Weil erstens der Gehalt an Stickstoff und Kohlenstoff in, auf verschiedenem Boden gezogenem, Futter ungleich ist.

Weil zweitens, bei den Versuchen der letzteren Art, die Zunahme an Gewicht gemessen wurde, kein Mittel aber vorhanden ist, zu unterscheiden, in wiefern hieran die Fleischbildung oder der Fettabsatz Antheil nimmt.

Weil die Versuche nur in wenigen Fällen mit Substanzen vorgenommen sind, deren Gehalt an Wasser, Stickstoff etc. bestimmt wurde.

Weil die Fütterung mit Substanzen vorgenommen wurde, deren Vorbereitung zur mehr oder weniger leichten Verdauung sehr verschieden war.

Weil die Bedingungen, unter denen sich die Thiere befanden, nicht berücksichtigt wurden, ob sie nämlich mehr oder weniger Arbeit zu thun hatten, ob sie auf der Weide oder blofs im Stalle gefüttert waren.

Weil endlich, wie oben schon angedeutet, die Neigung zur Fett- oder Fleischbildung bei Thieren verschiedener Gattung und selbst auch bei denen von einer und derselben, sehr verschieden ausgesprochen ist.

Bestimmung des Stärkmehlgehaltes in vegetabilischen Nahrungsmitteln;

von Dr. *Krocker*.

Es ist die Aufgabe der Landwirthschaft eine möglichst hohe Production von verschiedenen Pflanzentheilen zu erzielen, welche zum Theil direct als Nahrungsmittel, zum Theil zu industriellen Zwecken verwandt werden. In diesen Pflanzentheilen sind stick-

stofffreie und stickstoffhaltige Substanzen unzertrennliche Begleiter und alle Verbesserungsmittel der Cultur haben ausschliefslich das gemeinsame Ziel der Erhöhung des Ertrags in den Erndten an diesen Substanzen. Je nach dem Zweck der Verwendung ist eine rationelle Cultur im Stande, eine Vermehrung der stickstoffhaltigen, oder der stickstofffreien Substanzen zu bewirken. Die Mittel zur Erreichung dieser Vermehrung des einen oder andern Bestandtheils sind natürlich verschieden, da die Productionserhöhung der stickstofffreien Bestandtheile die Erfüllung anderer Bedingungen erfordert, als die der stickstoffhaltigen. Die Abhängigkeit der Bildung organischer Pflanzentheile von der Gegenwart gewisser unorganischer Substanzen die verschiedene Anforderung der Pflanzen an den Boden überhaupt, geben uns vollkommen Aufschlufs über das Princip der Wechselwirthschaft.

Aus allen diesen Punkten ergiebt sich die Wichtigkeit einer genauen analytischen Bestimmung jener organischen Verbindungen in den Culturpflanzen. Unter den stickstofffreien, den Respirationsmitteln, Amylum, Zucker, Gummi etc. ist die wichtige Rolle, welche das Amylum übernimmt, unverkennbar; man kann es als Typus jener Gruppe betrachten, so dafs die quantitative Ermittelung grade dieses Bestandtheils in den zur Nahrung dienenden Pflanzentheilen gewifs von ganz besonderem Interesse ist.

Nach der einfachen Methode, durch mechanische Trennung das Stärkmehl zu bestimmen, ist es gewifs kaum möglich, ein ganz sicheres Resultat zu erlangen. Durch die Organisation der Theile, welche mehr oder weniger das Amylum umschliefsen, durch die Zellensubstanz, durch den in den Getreidearten enthaltenen Kleber, durch das in den Hülsenfrüchten enthaltene Legumin, ist so leicht eine Veränderung der Resultate möglich, dafs kaum Zweifel vermieden werden können. Verschiedenen Anforderungen genügen verschiedene Methoden, so dafs unter

Umständen die Bestimmung des Stärkmehlgehaltes durch mechanische Trennung oder directen Verlust mit Vortheil angewandt werden kann. Bei vergleichenden und wissenschaftlichen Untersuchungen jedoch ist eine, wenn auch vielleicht mehr Zeit erfordernde, aber in ihren Resultaten zuverlässigere Methode, gewifs vorzuziehen.

Durch Hrn. Professor v. Liebig wurde ich veranlafst, eine Methode zu prüfen und ich versuchte das Stärkmehl in verschiedenen Mehlsorten, Getreidefrüchten, Kartoffeln etc., aus der Menge Kohlensäure zu bestimmen, welche das, in gewogener Quantität jener Substanzen enthaltene Amylum entwickelte, wenn es, in Zucker übergeführt, in einem gewogenen Apparate mit Hefe versetzt, der Gährung überlassen wurde.

Wenn in den reifen Getreidefrüchten, sowie in den Mehlarten derselben, schon Zucker oder Dextrin enthalten ist, deren Menge in verschiedenen Analysen zu mehreren Procenten angegeben wird, so mufste eine geringe Menge der durch Hefe entwickelten Kohlensäure, durch Gährung dieser angeblich schon vorhandenen Bestandtheile der Getreidefrüchte, entwickelt werden.

Versuche, welche ich über erwähnten Zucker- und Dextringehalt anstellte, konnten mich jedoch nur zu demselben Resultate führen, welches bereits von Hrn. Mitscherlich *) ausgesprochen worden ist, dafs nämlich weder Dextrin noch Zucker in den Samen der, Getreidearten im reifen normalen Zustande enthalten ist.

Der wässrige Auszug verschiedener Mehlarten, von Roggen, Weizen etc., welche jedoch nach mehrtägigem Auswaschen nicht ganz zu erschöpfen waren, da sich immer eine geringe Menge einer organischen Substanz löst, gab mir nach Abscheiden beim

*) Mitscherlich's Lehrbuch S. 368.

Erhitzen coagulirenden Eiweifses und nach Abdampfen im Wasserbade, ein schleimiges Gummi. Es war demselben noch eine stickstoffhaltige Substanz beigemengt und schwefelsaure Kupferoxydlösung mit Aetzkali zeigten deutlich die Gegenwart von Stärkezucker an. Die Lösung des Gummi's mit Jodtinctur versetzt, gab nicht eine Spur jener weinrothen Färbung zu erkennen, welche dem Dextrin eigenthümlich ist, doch konnte allerdings während des Abdampfens, da die Auszüge eine saure Reaction zeigten, dasselbe bereits in Stärkezucker übergegangen seyn.

In einem Weizenmehl, welches ich nur kurze Zeit mit Wasser in Berührung liefs, bestimmte ich den auf diese Weise erhaltenen Zucker nach der durch Gährung mit Hefe entwickelten Kohlensäure; er betrug 4 pC. auf wasserfreie Substanz berechnet. Ebenso zeigte sich in einem wässrigem Auszug von Kartoffeln, sowohl durch die Reaction mit Aetzkali und schwefelsaurem Kupferoxyd, als auch durch die Gährung, die Gegenwart von Zucker.

Dasselbe Weizenmehl, Roggenmehl, Haferschrot, sowie Kartoffeln wurden nun mit Kalkwasser ausgezogen. Nach Filtration entfernte ich den Kalk durch Einleiten von Kohlensäure, schied kohlensauren Kalk und Eiweifs ab, dampfte das Filtrat hierauf im Wasserbade ein und erhielt auf diese Weise aus den Mehlarten ein gänzlich Dextrin- und zuckerfreies Gummi, welchem aber auch ein stickstoffhaltiger Körper beigemengt war. Ebenso verhielten sich die, durch den Auszug der Kartoffeln erhaltenen Salze, so dafs bei diesen Substanzen durch den Aetzkalk, welcher sowohl die freie Säure abstumpft, als auch die Wirkung des feuchten Klebers auf das Stärkmehl modificiren mag, die Zuckerbildung während der Behandlung verhindert wurde.

Ich glaube somit keinen Fehler zu begehen, wenn ich die ganze Menge der Kohlensäure, welche aus jenen

Getreidefrüchten und deren Mehlsorten, nach Ueberführung in Zucker, durch Hefe entwickelt wird, allein dem Stärkegehalt derselben zuschreibe.

Um jedoch nach dieser Methode befriedigende Resultate zu erlangen, mufs auf die ganze Operation eine gewisse Sorgfalt verwandt müssen gewisse Bedingungen erfüllt werden, so dafs ich defshalb umständlich auf die Beschreibung derselben einzugehen mir erlaube.

Die Operationen theilen sich in die Vorbereitung der Substanz zur Gährung und in die Gährung selbst.

Was erstere betrifft, so ist vor Allem die zur Untersuchung anzuwendende Quantität der Substanz zu berücksichtigen. Sie ist durch zwei Grenzen bestimmt, da einerseits durch viel angewandte Substanz, selbst bei Gegenwart von viel Hefe, die Gährung ziemlich lange währt, andrerseits bei sehr geringer Menge Substanz wegen Vergröfserung der Fehler bei procentischer Berechnung, die Resultate nicht so genau ausfallen können. Man gewinnt am meisten an Zeit durch Mischen von verhältnifsmäfsig viel Hefe mit wenig Substanz, wobei man sich immer nach dem ungefähren Stärkegehalt der Substanz zu richten hat; es genügen z. B. bei Mehlarten 3 Grm., bei Kartoffeln 6 bis 8 Grm.

Man erhitzt nun diese gewogene Quantität so lange mit Wasser in einer Porcellanschale, bis sie erweicht ist und setzt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, um die Stärke in Zucker umzuwandeln. Bei der geringen Menge von Substanz, welche man zu den Untersuchungen bedarf, ist auch sehr wenig Säure erforderlich, so dafs fünfzehn Tropfen einer Mischung aus fünf Theilen Wasser und ein Theil Schwefelsäure hinreichen, in kurzer Zeit die Ueberführung zu bewirken. Von Zeit zu Zeit versucht man, ob dieselbe vollendet ist, indem man einen Tropfen der Mischung auf einem Uhrglas mit etwas Jodlösung versetzt, die herausgenommenen Proben aber sorgfältig durch Abspülen mit Wasser der ursprünglichen Mischung wieder zusetzt. Sobald die Farbe der Jodlösung nicht mehr verändert

wird, sich auch nicht mehr die weinrothe des Dextrins zeigt, dampft man die ganze Masse zur syrupartigen Consistenz ab und bringt sie in das eine Kölbchen eines alkalimetrischen Apparates von Fresenius und Will.

Der Apparat selbst ist ebenso vorgerichtet, wie zur Pottaschenprüfung, so dafs die entweichende Kohlensäure in ein zweites Kölbchen tritt, worin sie durch concentrirte Schwefelsäure von dem Wassergehalt, sowie von dem etwa entweichenden Weingeistdampf befreit wird. An der in die Mischung selbst tauchenden Röhre bringt man jedoch keinen Verschlufs an, da man sonst leicht ein Zurücksteigen der Schwefelsäure zu gewärtigen hat, sowie es ferner auch zweckmäfsig ist, das zur Aufnahme der gährenden Mischung bestimmte Kölbchen gröfser, dagegen das die Schwefelsäure enthaltende möglichst klein zu wählen, um dem Apparat mehr Leichtigkeit zu geben.

Nachdem die Masse in das eine Kölbchen des Apparates gebracht worden ist, mufs die freie Säure abgestumpft werden, da diese sonst nach kurzer Zeit die Gährung gänzlich unterdrückt. Es erwies sich hierzu am zweckmäfsigsten eine sehr concentrirte Lösung von weinsteinsaurem Kali, von welchem man eine der angewandten Menge Säure entsprechende Quantität zusetzt, wodurch sich Weinstein niederschlägt, dessen Gegenwart die Gährung zu gleicher Zeit fördert. Es ist wichtig, nicht zu wenig von jenem Salz zuzusetzen, da eine geringe Menge freier Schwefelsäure die Resultate leicht unsicher macht, doch giebt hierbei die Reaction auf Lackmus einen ziemlich sichern Anhaltspunkt.

Um nun die Gährung selbst einzuleiten, setzt man der so vorbereiteten Masse eine gewogene Menge, ungefähr 20 Grm., frischer Hefe zu, von welcher man eine gröfsere Menge in einen zweiten, ebenso vorgerichteten Apparat bringt und die hierin suspendirte Kohlensäure bestimmt, um sie später für jene 20 Grm. in Abrechnung bringen zu können. Nach kurzer Zeit pflegt die Gährung lebhaft einzutreten, so dafs man nur noch nöthig hat den gewogenen Apparat an einen Ort zu stellen,

an welchem er ziemlich constant auf einer Temperatur von 25° C. erhalten wird.

So rasch die Gewichtsabnahme durch Entweichen der Kohlensäure in den ersten zwölf Stunden vor sich geht, um so mehr verlangsamt ist sie später, doch tritt nach ungefähr 4 bis 5 Tagen ein Punkt ein, wo die Abnahme kaum 0,001 Grm. beträgt, und der Versuch beendet ist. Um ganz sicher zu gehen, kann man nun noch eine gewogene Menge frischer Hefe zusetzen und sehen, ob nach 24 Stunden noch eine gröfsere, als der zugesetzten Hefe entsprechende, Abnahme stattfindet. Auch ist es zur Beschleunigung des Versuches zweckmäfsig, schon nach den ersten 48 Stunden noch etwas gewogene Hefe zuzusetzen. Die durch den Gewichtsverlust des Apparates erhaltene Menge Kohlensäure entspricht nun, nach Abzug der in der zugesetzten Hefe enthaltenen Kohlensäure, einer gewissen Menge Stärke.

Bei der Berechnung derselben wurde von der Annahme ausgegangen, dafs für $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ = Stärke, wenn diese nach Ueberführung in Zucker mit Hefe der Gährung überlassen werden, 4 Aequivalente Kohlensäure entweichen, welche durch die Gewichtsabnahme des Apparates angezeigt werden. Diese Annahme bestätigte auch ein Versuch mit ganz reiner, mit gröfster Sorgfalt aus Bohnen dargestellter Stärke:

2,544 Grm. gaben 1,16 Grm. Kohlensäure, welche 2,135 Grm. Stärke oder 83,52 pC. entsprechen. Der Wassergehalt betrug 16,26 pC., die wasserfreie Substanz enthielt daher 99,69 pC. Stärke.

Der Verlauf dieses Versuchs in Bezug auf die Gewichtsabnahme des Apparates in Zeitabschnitten von 24 Stunden war folgender:

92,63 Grm.
91,95 „
91,39 „
91,35 „
91,33 „
91,32 „
91,32 „

Die ganze Gewichtsabnahme betrug daher 1,31 Grm. Es waren 20 Grm. Hefe der Mischung zugesetzt worden, für welche, nach Bestimmung in einem zweiten Apparat, 0,15 Grm. abgerechnet werden mufsten; es bleiben daher 1,16 Grm. Kohlensäure, welche 99,69 pC. Stärke entsprechen.

Nach derselben Methode bestimmte ich den Zuckergehalt einiger Rübensorten, wobei angenommen wurde, dafs Rohrzucker $= C_{12} H_{11} O_{11}$ bei der Gährung 4 Aequivalente Kohlensäure entwickele.

Ich erlaube mir nun noch folgende Versuche mitzutheilen, welche mit verschiedenen Substanzen angestellt wurden :

I. Weizenmehl No. 1 von Wien. Wassergehalt 13,828 pC.

a. 5,64 Grm. gaben 1,72 Grm. Kohlensäure = 3,169 Grm. Stärke = 56,19 pC.
Die wasserfreie Substanz enthielt daher 65,21 pC.

b. 6,195 Grm. gaben 1,92 Grm. Kohlensäure = 3,533 Grm. Stärke = 57,02 pC.
Die wasserfreie Substanz enthielt 66,16 pC.

II. Weizenmehl No. 2 von Wien. Wassergehalt 13,65 pC.

a. 7,24 Grm. gaben 2,29 Grm. Kohlensäure = 4,215 Grm. Stärkmehl = 58,218 pC.
Die wasserfreie Substanz enthielt 67,42 pC.

b. 8,365 Grm. gaben 2,64 Grm. Kohlensäure = 4,835 Grm. Stärkmehl = 57,80 pC.

III. Weizenmehl No. 3 von Wien. Wassergehalt 12,731 pC.

a. 6,2 Grm. gaben 1,7 Grm. Kohlensäure, entsprechend 3,129 Grm. Stärke = 50,46 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt mithin 57,70 pC.

b. 8,09 Grm. gaben 2,195 Grm. Kohlensäure = 4,04 Grm. Stärke = 49,93 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt daher 57,21 pC.

IV. Talaveraweizen von Hohenheim. Wassergehalt 15,432 pC.

a. 6,46 Grm. gaben 1,66 Grm. Kohlensäure = 3,055 Grm. Stärke, entsprechend 47,29 pC.

In der wasserfreien Substanz waren enthalten 55,92 pC.

b. 5,77 Grm. gaben 1,50 Grm. Kohlensäure = 2,762 Grm. Stärkmehl = 47,86 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 56,59 pC.

V. Sandomierzweizen von Hohenheim. Wassergehalt 15,48 pC.

a. 4,45 Grm. gaben 1,10 Kohlensäure = 2,025 Grm. Stärke = 45,50 pC.

In wasserfreier Substanz waren daher enthalten 53,83 pC.

b. 6,43 Grm. gaben 1,56 Grm. Kohlensäure, welche 2,880 Grm. Stärke entsprechen = 44,79 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt daher 52,92 pC.

VI. Whitingtonischer Weizen aus Hohenheim. Wassergehalt 13,93 pC.

a. 5,5 Grm. gaben 1,365 Grm. Kohlensäure, welche 2,512 Grm. Stärke entsprechen = 45,67 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt nach diesem 53,06 pC.

b. 4 Grm. gaben 0,97 Grm. Kohlensäure = 1,785 Grm. Stärke = 44,62 pC.

In wasserfreier Substanz waren enthalten 51,84 pC.

VII. Roggenmehl No. 1 aus Wien. Wassergehalt 13,78 pC.

a. 8,235 Grm. gaben 2,365 Grm. Kohlensäure = 4,35 Grm. Stärkmehl = 52,82 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 61,26 pC.

b. 9,551 Grm. gaben 2,71 Grm. Kohlensäure = 4,988 Grm. Stärke = 52,22 pC.

In wasserfreier Substanz waren enthalten 60,56 pC.

VIII. Roggenmehl No. 2 von Wien. Wassergehalt 14,68 pC.

a. 6,55 Grm. Mehl gaben 1,665 Kohlensäure = 3,065 Grm. Stärkmehl = 46,79 pC.

In wasserfreier Substanz waren enthalten 54,84 pC.

b. 8,05 Grm. gaben 2,02 Grm. Kohlensäure, welche entsprechen 3,718 Grm. Stärke = 46,18 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt daher 54,12 pC.

IX. Roggenmehl von Darmstadt. Wassergehalt 13,66 pC.

a. 5,47 Grm. gaben 1,465 Grm. Kohlensäure = 2,696 Grm. Stärkmehl = 49,28 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 57,07 pC.

b. 4,39 Grm. gaben 1,19 Grm. Kohlensäure = 2,19 Grm. Stärkmehl, entsprechend 49,88 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt daher 57,77 pC.

X. Staudenroggen von Hohenheim. Wassergehalt 13,94 PC.

a. 5,47 Grm. gaben 1,17 Grm. Kohlensäure = 2,153 Grm. Stärkmehl = 39,17 pC.

In wasserfreier Substanz waren daher 45,39 pC.

b. 5,44 Grm. gaben 1,14 Grm. Kohlensäure, entsprechend 2,098 Grm. Stärke = 38,56 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 44,80 pC.

XI. Schilfroggen von Hohenheim. Wassergehalt 13,82 pC.

a. 5,12 Grm. gaben 1,13 Grm. Kohlensäure = 2,080 Grm. Stärke = 40,62 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt demnach 47,13 pC.

b. 4,7 Grm. gaben 1,05 Grm. Kohlensäure = 1,1933 Grm. Stärkmehl, entsprechend 41,12 pC.

In wasserfreier Substanz waren 47,71 pC.

XII. Rispenhafer von Hohenheim. Wassergehalt 12,94 pC.

a. 5,39 Grm. gaben 0,97 Grm. Kohlensäure, entsprechend 1,785 Grm. Stärkmehl = 33,12 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 37,93 pC.

b. 2,058 Grm. gaben 0,52 Grm. Kohlensäure = 0,806 Grm. Stärkmehl = 32,13 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt hiernach 36,90 pC.

XIII. Kamschatkahafer von Hohenheim. Wassergehalt 12,71 pC.

a. 3,46 Grm. gaben 0,64 Grm. Kohlensäure = 1,195 Grm. Stärkmehl = 34,53 pC.

In wasserfreier Substanz waren demnach 39,55 pC.

b. 5,72 Grm. gaben 1,09 Grm. Kohlensäure = 2,006 Grm. Stärke = 35,07 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 40,17 pC.

XIV. Gerstenmehl von Darmstadt. Wassergehalt 12,56 pC.

a. 3,37 Grm. gaben 1,035 Grm. Kohlensäure = 1,905 Grm. Stärke = 56,52 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 64,63 pC.

b. 4 Grm. gaben 1,22 Grm. Kohlensäure, entsprechend 2,245 Grm. Stärkmehl = 56,12 pC.

In wasserfreier Substanz waren enthalten 64,18 pC.

XV. Jerusalemer Gerste von Hohenheim. Wassergehalt 16,97 pC.

a. 2 Grm. gaben 0,385 Grm. Kohlensäure = 0,708 Grm. Stärkmehl, welche entsprechen 35,40 pC.

In wasserfreier Substanz sind enthalten 42,66 pC.

b. 2,4 Grm. gaben 0,455 Grm. Kohlensäure = 0,8736 Grm. Stärke = 34,9 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 42,03 pC.

XVI. Gerste von Hohenheim. Wassergehalt 13,80 pC.

a. 3,37 Grm. gaben 0,61 Grm. Kohlensäure = 1,122 Grm. Stärke = 33,29 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 38,62 pC.

b. 4 Grm. gaben 0,715 Grm. Kohlensäure = 1,31 Grm. Stärkmehl, entsprechend 32,75 Grm.

Die wasserfreie Substanz enthielt 37,99 pC.

XVII. Mais von Hohenheim Wassergehalt 14,96 pC.

a. 3,35 Grm. gaben 1,02 Grm. Kohlensäure = 1,877 Grm. Stärke = 56,03 pC.

In wasserfreier Substanz 65,88 pC.

b. 2,98 Grm. gaben 0,92 Grm. Kohlensäure = 1,693 Grm. Stärkmehl = 56,81 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 66,80 pC.

XVIII. Maismehl von Hohenheim. Wassergehalt 13,359 pC.

6,04 Grm. gaben 2,21 Grm. Kohlensäure = 4,068 Grm. Stärkmehl = 67,35 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt demnach 77,74 pC.

XIX. Buchweizenmehl aus Wien. Wassergehalt 15,12 pC.

2 Grm. gaben 0,60 Grm. Kohlensäure = 1,104 Grm. Stärkmehl, welche entsprechen 55,20 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 65,05 pC.

XX. Buchweizen von Hohenheim. Wassergehalt 14,12 pC.

a. 4,5 Grm. gaben 0,92 Grm. Kohlensäure = 1,693 Grm. Stärke = 37,622 pC.

In wasserfreier Substanz mithin 43,80 pC.

b. 3,20 Grm. gaben 0,665 Grm. Kohlensäure = 1,222 Grm. Stärkmehl = 38,18 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 44,45 pC.

XXI. Einkorn von Giefsen. Wassergehalt 14,40 pC.

a. 2,405 Grm. gaben 0,61 Grm. Kohlensäure = 1,123 Grm. Stärkmehl = 47,52 pC.

Die wasserfreie Subsanz enthielt 55,51 pC.

b. 2,76 Grm. gaben 0,69 Grm. Kohlensäure = 1,2702 Grm. Stärkmehl = 46,02 pC.

In wasserfreier Substanz daher 53,76 pC.

XXII. Reis aus Giefsen. Wassergehalt 15,14 pC.

a. 4,807 Grm. gaben 1,9 Grm. Kohlensäure = 3,499 Grm. Stärkmehl = 72,80 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 85,78 pC.

b. 3,38 Grm. gaben 1,35 Grm. Kohlensäure = 2,485 Grm. Stärke = 73,52 pC.

In wasserfreier Substanz waren enthalten 86,63 pC.

XXIII. Bohnen von Wien. Wassergehalt 13,415 pC.

a. 5,1 Grm. gaben 0,90 Grm. Kohlensäure = 1,656 Grm. Stärkmehl = 32,47 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 37,49 pC.

b. 6,20 Grm. gaben 1,10 Grm. Kohlensäure = 2,025 Grm. Stärkmehl = 32,66 pC.

In wasserfreier Substanz daher 37,71 pC.

XXIV. Erbsen aus Wien. Wassergehalt 13,43 pC.

a. 6,45 Grm. gaben 1,15 Grm. Kohlensäure = 2,162 Grm. Stärke = 33,51 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 38,70 pC.

b. 5,53 Grm. gaben 1,01 Grm. Kohlensäure = 1,859 Grm. Stärkmehl = 33,60 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 38,81 pC.

XXV. Linsen aus Giefsen. Wassergehalt 13,11 pC.

a. 5,24 Grm. gaben 0,98 Grm. Kohlensäure = 1,804 Grm. Stärkmehl = 34,427 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 39,62 pC.

b. 6,5 Grm. gaben 1,23 Grm. Kohlensäure = 2,264 Grm. Stärke = 34,83 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 40,08 pC.

c. 4,8 Grm. gaben 0,895 Grm. Kohlensäure = 1,647 Grm. Stärkmehl = 34,16 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 39,31 pC.

XXVI. Kartoffeln von Giefsen. Wassergehalt 76,80 pC.

a. 6,46 Grm. gaben 0,565 Grm. Kohlensäure = 1,04 Grm. Stärke = 16,09 pC.

Auf wasserfreie Substanz berechnet 69,35 pC.

b. 4,24 Grm. gaben 0,38 Grm. Kohlensäure = 0,699 Grm. Stärkmehl = 16,48 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 71,03 pC.

XXVII. Weifse Kartoffeln von Giefsen. Wassergehalt 74,95 pC.

a. 3,123 Grm. gaben 0,31 Grm. Kohlensäure = 0,5706 Grm. Stärkmehl = 18,14 pC.

Die wasserfreie Substanz enthält demnach 72,41 pC.

b. 5,45 Grm. gaben 0,53 Grm. Kohlensäure = 0,976 Grm. Stärke = 17,90 pC.

Die wasserfreie Substanz enthielt 71,45 pC.

XXVIII. Blaue Kartoffeln von Giefsen. Wassergehalt 68,94 pC.

a. 5,87 Grm. gaben 0,74 Grm. Kohlensäure = 1,362 Grm. Stärke = 23,20 pC.

In wasserfreier Substanz 74,69 pC.

b. 8,875 Grm. gaben 1,1 Grm. Kohlensäure = 2,024 Grm. Stärkmehl = 22,80 pC.

In wasserfreier Substanz 73,40 pC.

XXIX. Rothe Rüben von Giefsen. Wassergehalt 81,61 pC.

a. 7,04 Grm. gaben 0,38 Grm. Kohlensäure; diese zu Rohrzucker berechnet, entsprechen 0,738 Grm. = 10,48 pC. Zucker.

In wasserfreier Substanz 56,98 pC.

b. 8,18 Grm. gaben 0,43 Grm. Kohlensäure, welche entsprechen 0,835 Grm. Zucker = 10,20 pC.

In wasserfreier Substanz 55,46 pC.

XXX. Runkelrüben von Giefsen. Wassergehalt 82,25 pC.

a. 7,18 Grm. gaben 0,455 Grm. Kohlensäure = 0,884 Grm. Zucker = 12,31 pC.

In wasserfreier Substanz 69,35 pC.

b. 7,87 Grm. gaben 0,49 Grm. Kohlensäure, welche 0,952 Grm. Zucker entsprechen = 12,22 pC.

In wasserfreier Substanz sind enthalten 68,84 pC.

Vergleicht man diese erhaltenen Resultate mit dem Gehalt der untersuchten Substanzen an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, so ergeben sich folgende Beziehungen *) :

100 Theile der wasserfreien Substanzen enthalten :

	Stärkmehl		Kleber, Eiweifs etc.
	I.	II.	
Reine Stärke aus Bohnen	99,96	—	—
Weizenmehl No. 1.	65,21	66,16	19,16
„ No. 2.	66,93	67,42	13,54
„ No. 3.	57,70	57,21	21,97
Talaveraweizen	55,92	56,59	16,54
Whitington Weizen	53,06	51,84	17,11
Sandomierzweizen	53,83	52,92	17,18
Roggenmehl No. 1.	61,26	60,56	11,94
„ No. 2.	54,84	54,12	18,71
„ No. 3.	57,07	57,77	—
Staudenroggen	45,39	44,80	17,75
Schilfroggen	47,71	47,13	15,77
Rispenhafer	37,93	36,90	18,00
Kamschatkahafer	39,55	40,17	15,26
Gerstenmehl	64,63	64,18	—
Gerste	38,62	37,99	17,81
Jerusalem-Gerste	42,66	42,03	14,74
Buchweizenmehl	65,05	—	6,89
Buchweizen	43,80	44,45	9,96
Maismehl	77,74	—	13,66
Mais	65,88	66,80	14,68
Einkorn	55,51	53,76	13,22
Reis	85,78	86,63	7,40
Bohnen	37,71	37,79	28,54
Erbsen	38,81	38,70	28,22
Linsen	39,62	40,08	—

*) Der erwähnte Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen ist von Hrn. Horsford untersucht worden, siehe vorige Notiz.

100 Theile der lufttrockenen Substanzen in ihrem gewöhnlichen Zustande enthalten :

	Stärkmehl I.	Stärkmehl II.	Kleber, Eiweifs etc.	Wasser.
Kartoffeln	23,20	22,80	2,37	68,94
Kartoffeln	18,14	17,98	2,49	74,95
Kartoffeln	16,48	16,09	—	76,80
	Zucker I.	Zucker II.		
Rothe Rüben	10,20	10,48	3,03	81,61
Runkelrüben	12,22	12,31	2,04	82,25.

Beleuchtung einer Untersuchung von Laurent und Gerhardt über die Mellonverbindungen;

von *Justus Liebig.*

In der Sitzung der Pariser Academie der Wissenschaften vom 16. März theilten die Herren Laurent und Gerhardt die Resultate einer Untersuchung über die Mellonverbindungen mit, deren Schlufsfolgerungen *) folgendermafsen lauten:

1) Das Mellon ist nicht, wie Hr. Liebig annimmt, eine dem Cyan vergleichbare binäre Verbindung, denn aufser dem Kohlenstoff und Stickstoff, welche darin nicht in dem Verhältnifs zugegen sind, wie Hr. L. angiebt, enthält es ½ pC. Wasserstoff und ist nach der Formel : $C_6 H_3 N_6$ zusammengesetzt.

2) Das Mellon vereinigt sich nicht geradeauf mit Kalium, sondern es wird dabei Ammoniak frei; das Product ist ein zweibasisches Salz : $C_6 N_8 M_2$, welches in Wasser gelöst vielleicht giebt : $C_6 N_8 M_2 H_2 O$.

*) Compt. rend. T. XXII p. 461.

3) Das Mellon, welches durch Calcination der Ueberschwefelblausäure erhalten wird, giebt bei seiner Auflösung in Kalilauge kein Mellonkalium, wie L. behauptet, sondern es entsteht ein dreibasisches Salz : C_6 H M_3 N_8 O_2, welches Wasserstoff und Sauerstoff enthält, während sich Ammoniak entwickelt.

4) Das sogenannte Schwefelcyan des Hrn. L. enthält nicht blofs Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff, sondern auch Wasserstoff, es kann defshalb nicht das Radical der Schwefelcyanverbindungen seyn.

5) Die dem Melam von Hrn. L. zugeschriebene Zusammensetzung ist falsch; das Melam ist ein Gemenge von Polien und Mellon.

6) Die Substanz, welche sich in der Kälte auflöst, wenn das durch Calcination der Ueberschwefelblausäure erhaltene Mellon mit Kali behandelt wird, ist nicht Mellonwasserstoffsäure, wie Hr. L. sagt, sondern Ammelid.

7) Die Zusammensetzung, welche Hr. L. dem Chlorcyanamid beilegt, ist falsch, seine wahre Formel ist : C_6 H_8 Cl_2 N_{10}.

8) Das Chlorocyanamid zerlegt sich nicht durch die Hitze in Salmiak und Mellon, wie Hr. L. sagt, denn es entwickelt sich nebenbei 1 Aeq. Salzsäure.

9) Der neue Körper, dessen Bildung aus Harnstoff Hr. L. kürzlich beschrieben hat, ist ein unter dem Namen Ammelid bereits bekannter Körper.

10) Das Ammelid hat nicht die Zusammensetzung, die ihm Hr. L. zuschreibt; die früher von Gerhardt vorgeschlagene Formel ist richtig.

11) Der neue Cyanäther von Hrn. L. ist Urethan.

12) Die Theorie des Hrn. L. über die Zusammensetzung der Mellonverbindungen ist vollkommen falsch und unsere vier Propositionen sind bestätigt durch die von uns verbesserten Thatsachen.

Nachdem ich die obigen Schlufsfolgerungen und den daran

geknüpften Vortrag der Herren Gerhardt und Laurent in den Comptes rendus de l'académie vom 16. März S. 454 gelesen hatte, sah ich ein, wie sehr viele meiner Freunde Recht hatten, welche meinten, dafs es gar nicht nöthig gewesen sey, die irrigen und falschen Ansichten dieser beiden Chemiker zu berichtigen und ihrem Treiben überhaupt entgegenzutreten, denn diese Männer seyen jeder gegen sich und gegeneinander die allerschlimmsten Feinde und stets bemüht und auf dem Wege, ihr eigenstes Wirken und damit sich selbst zu vernichten; sie sagten mir, dafs diesen Männern nichts willkommener sey, als ein Angriff, und dafs das Gefühl und Bewufstseyn, die Aufmerksamkeit der Chemiker oder des Publikums zu beschäftigen, ihnen unendlich mehr gelte, als alle Schmach und Unehre, die sich hieran knüpfen.

Man wird sich erinnern, dafs die Herren L. und G. in der Sitzung der Akademie vom 22. September *) ein neues Verbindungsgesetz in der folgenden Weise zur Kenntnifs der Chemiker brachten.

„„Vor einiger Zeit habe ich die Ehre gehabt, der Aca-„„demie ein Gesetz über die organischen Verbindungen vor-„„zulegen, welche Stickstoff, Arsenik und Phosphor enthalten.

„„Dieses Gesetz heifst:

„„In allen organischen Verbindungen ist die Summe der „„Atome des Stickstoffs und des Wasserstoffs stets theilbar „„durch die Zahl Vier.

„„Von diesem Gesetz ausgehend, bin ich dahin geführt „„worden, die Analysen mehrerer Körper zu wiederholen, deren „„Formeln damit in Widerspruch waren, und das Experiment „„hat die Richtigkeit desselben bestätigt.““

*) Compt. rend. T. XXI p. 679.

Die Anwendung, welche die Herren G. und L. von diesem Gesetze machten, dürfte aus dem Folgenden verständlich werden. Hr. Dumas, der Entdecker des Oxamids, hat z. B. durch die Analyse die Formel desselben festgesetzt, ich habe das Chinin, und mit Pfaff und Wöhler das Caffeïn analysirt. Die Formeln dieser drei Körper sind folgende :

Oxamid	$C_2\ N_2\ H_4\ O_2$
Caffeïn	$C_8\ N_4\ H_{10}\ O_2$
Chinin	$C_{20}\ N_2\ H_{24}\ O_2$.

Diese Formeln, welche die Summe der Atome in dem bezeichnen, was man übereingekommen ist ein Aequivalent zu nennen, sind nach dem obigen Gesetz der Herren G. und L. falsch; denn die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffatome in dem Oxamid, Caffeïn und Chinin ist nicht theilbar durch die Zahl vier; sie sind, so sagen sie zuerst, falsch in Beziehung auf die Anzahl der Wassertoff- oder Stickstoffatome, die wir gefunden haben. Wenn wir nun so schwach sind und unsere Analysen mit der gröfsten Sorgfalt wiederholen, wenn wir nachweisen, dafs wir uns nicht in der Anzahl der Wasserstoff- oder Stickstoffatome geirrt haben, so nehmen die Herren L. und G. keineswegs ihr Gesetz zurück. Nein, dieses bleibt richtig, auch unsere Analysen sind jetzt richtig, aber unsere Formeln sind doch falsch, *das Gesetz und damit die Wahrheit will, dafs wir jetzt unsere Formeln verdoppeln.* Da es nun kein Gesetz giebt, was nicht Ausnahmen hat, so gestatten die Herren L. und G. auch Ausnahmen, aber nie bei uns und unseren Analysen, sondern nur bei den ihrigen. Ausnahmen sind unter andern das von Hrn. G. entdeckte und analysirte Oxanilid, das von Hrn. L. entdeckte Lophin und das Isatyd. Auch bei diesen ist die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffatome nicht theilbar durch die Zahl vier :

Oxanilid	$C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_2$
Lophin	$C_{28}\ H_{16}\ N_2$
Isatyd	$C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_4$.

Von diesem Gesetz, was wie man sieht, eine bewundernswürdige consequente Grundlage hat, sagen die Herren G. und L. in dem Angesichte der eminentesten Forscher eines grofsen Landes :

»*Wenn man die grofse Anzahl von Analysen, die wir* »(nach obiger Methode) *corrigirt haben, in Betrachtung zieht,* »*wenn man in Betrachtung zieht, dafs alle diese Berichtigungen* »*die Aequivalente des Hrn. G. und mein Gesetz der stickstoff-*»*haltigen Körper bestätigen, so wird man nicht zögern, sie an-*»*zunehmen und man wird nothwendig entladen werden von einer* „*Menge Hypothesen, welche seit langem schon den Gang der* »*Wissenschaft hemmen.*«

Ein Hauch genügte, um diesen Baum, der uns so viele Früchte versprach, zu entblättern und das glänzende Gebäude in Staub zu verwandeln.

Auf die Bemerkungen, welche ich über dieses Gesetz in meinem Aufsatze : »Herr Gerhardt und die organische Chemie« machte, hat es auf einmal aufgehört ein Gesetz zu heifsen. Der Ausdruck Gesetz (loi) hat sich jetzt in das bescheidene Wort Schreibart (notation) verwandelt.

Die Existenz eines grofsartigen Gesetzes wird jetzt von einer conventionellen, sonst rein willkürlichen Schreibart abhängig gemacht.

Aber was noch weit mehr ist, die Herren L. und G. haben die frühere Schreibweise und damit das frühere Gesetz treuloser Weise verlassen, sie haben es völlig und unbedingt für alle Zukunft aufgegeben.

In ihrer neuesten Mittheilung über die Mellonverbindungen *) sagen sie :

»In einer Schreibart, welche 2 Volum correspondirt, müssen »die vorstehenden Werthe durch die Zahl zwei dividirt werden; »wegen der Einfachheit der Formeln geben wir dieser zweiten »Schreibart den Vorzug.«

In einer richtig ausgedrückten Analyse ist es jetzt nicht mehr nöthig, dafs die Zahl der Atome Wasserstoff und Stickstoff zusammengenommen, theilbar sey durch die Zahl vier, es genügt jetzt, dafs sie theilbar seyen durch die Zahl zwei!!

Unsern seitherigen, gewifs sehr mangelhaften Begriffen gemäfs, hielten wir es für nothwendig, dafs in einer richtig geschriebenen Formel jedes einzelne Element durch sein Aequivalent repräsentirt werden müsse. Unser Aequivalent des Stickstoffs (177) und das des Wasserstoffs (12,5), repräsentirt nun genau, im Sinn der Volumtheorie 2 At. Stickstoff und 2 At. Wasserstoff, und mit Befriedigung wird man wahrnehmen, dafs uns die Herren G. und L. jetzt gestatten, unsere Formeln richtig ausgedrückt zu finden. In der That, unser Stickstoffatom ist theilbar durch die Zahl zwei, auch unser Wasserstoffatom, und es kann defshalb nicht in Verwunderung setzen, dafs sie, in einer nach unsern veralteten Begriffen richtig geschriebenen Formel zusammengenommen stets theilbar sind durch die Zahl zwei.

Es versteht sich von selbst, dafs die neue Schreibart der Herren G. und L. nur gemacht ist, um den Formeln des Hrn. G. in seinem Précis de chimie organique Eingang zu verschaffen; da aber mit Sicherheit zu erwarten steht, dafs er sie, wie bis jetzt noch stets geschehen, von selbst zurücknehmen wird, so ist kein Grund vorhanden, uns mit ihrer Annahme zu übereilen.

---

*) Sitzung der Academie vom 16. März. Compt. rend. Nr. 11 p. 454.

Es ist nach dieser Erklärung der Herren G. und L. einleuchtend, dafs meine Formel für das Mellonkalium :

$$C_6 N_8 K$$

ganz ihrer neuen Schreibweise entspricht, und dafs ein jeder Grund völlig hinwegfällt, von einem theoretischen Gesichtspunkte aus sie unrichtig zu finden.

Es versteht sich jetzt von selbst, nachdem das mit so grofsem Pompe angekündigte Verbindungsgesetz sich in eine von ihnen in Vorschlag gebrachte conventionelle Schreibart (notation) der Formeln umgewandelt hat, nachdem die Herren G. und L. es selbst aufgegeben haben, dafs wir wirklich Recht hatten, es uns nicht aufdringen zu lassen. Wie man mittelst einer neuen Schreibart eine grofse Anzahl Analysen corrigiren kann, habe ich oben durch einige Beispiele erläutert, auf welche Weise es aber den Herren G. und L. gelungen ist, durch diese ganz willkürlichen Berichtigungen die Aequivalente des Hrn. G's. und L's. Gesetz der stickstoffhaltigen Körper zu bestätigen, diefs werden uns die Herren G. und L. wahrscheinlich noch erklären.

Von allem andern abgesehen, wurde demungeachtet ein Hauptzweck der Herren G. und L. erreicht, die Aufmerksamkeit der Pariser Academie der Wissenschaften wurde ihren Bestrebungen, die Wissenschaft voranzubringen, zugelenkt, und in zwei Sitzungen wurden die an diesen Discussionen theilnehmenden Mitglieder in Verwunderung und in Erstaunen gesetzt.

Zur Erreichung dieses Zieles verschmähen die Herren G. und L. kein Mittel, und in dieser Beziehung verspricht mein gegen sie gerichteter Aufsatz eine lange dauernde Quelle von Vergnügen für sie abzugeben. Einer jeden der späteren Sitzungen der Academie sehe ich mit Spannung und mit dem Gefühl des Bedauerns entgegen, weil ich im Voraus weifs, dafs eine jede neue Thatsache, die sie bringen, zur Vervollständigung des Gemäldes dienen wird, das ich von ihrem Treiben und ihrem Charakter entworfen habe. Möchten sie sich in ihren

Bemühungen, den mit mir angefangenen Streit fortzusetzen, nicht übereilen, wie Hr. L. in der letzten Sitzung gethan hat, wo er durch die mangelhafteste Analyse die Angabe des Herrn G., dafs sich bei der Auflösung des Brucins in Salpetersäure Salpeteräther bilde, zu beweisen sucht. Ich traue dem Hrn. L. zu viel Verstand zu, als dafs ich glauben könnte, er sey nicht völlig von der Unrichtigkeit derselben überzeugt. Der Beweis der Natur des hierbei auftretenden flüchtigen Productes kann durch ein Zahlenresultat überhaupt nicht geführt, sondern es mufs nachgewiesen werden, dafs sich in seiner Spaltung durch Alkalien Alkohol und salpetrigsaures Kali bildet. Alles diefs weifs Hr. L., er weifs, dafs er zur Entscheidung dieser Frage mit der Zersetzung des Zuckers durch Salpetersäure beginnen müsse, aber wie gesagt, diese Entscheidung war nicht sein Zweck.

Es läfst sich mit der gröfsten Leichtigkeit darthun, dafs die Vorstellungen, die sich die Herren G. und L. über die Constitution der organischen Verbindungen gebildet haben, aller wissenschaftlichen Grundlagen ermangeln.

Niemand kann läugnen, dafs unter allen die wichtigste Frage in der organischen Chemie die Erkenntnifs der Art und Weise umfafst, in welcher die Elemente der organischen Verbindungen geordnet sind, denn wir wissen, dafs alle ihre Eigenschaften, ihr ganzes Verhalten und ihre Eigenthümlichkeit von der Ordnungsweise ihrer Elemente abhängig und bedingt ist.

Diese Fragen haben eine Reihe von Jahren hindurch die eminentesten Geister beschäftigt, sie sind die Grundlage der gegenwärtigen organischen Chemie und die Quelle aller neueren Entdeckungen gewesen; aber es ist auf der anderen Seite wahr, dafs sie Veranlassung abgaben zu zahlreichen Discussionen und Streitigkeiten; dafs die Meinungsverschiedenheit über die Constitution dieses oder eines andern Körpers zuweilen mit Heftigkeit geltend gemacht wurde, aber in ihrem letzten Resultate

hatte die Wissenschaft den evidentesten und gröfsten Gewinn davon.

Es giebt für die theoretischen Ansichten der organischen Chemie keine andere denkbare Grundlage, als die Erfahrungen über das Verhalten der unorganischen Körper, oder der unorganischen Chemie. Wir haben darin Elemente, denen gewisse Eigenthümlichkeiten zukommen, wir haben binäre Verbindungen dieser Elemente höherer und niederer Ordnungen, Säuren und Basen, Amide, Chloride etc. Gewisse Verbindungen enthalten, wie die Oxyde, in dem Sauerstoff ein gemeinschaftliches Element, welches vertreten werden kann durch andere Elemente, durch Chlor, Jod, Schwefel etc.; man hat den in diesen analogen Oxyden, Chloriden, Jodiden, Sulfiden nicht wechselnden Körper, der also allen gemein ist, welchen alle enthalten, mit dem Namen Radical bezeichnet; es ist gewifs, dafs man dazu ein anderes, vielleicht passenderes Wort hätte wählen können, allein hierauf kam es natürlich nicht an. Das Wort Radical oder ein Aequivalent für dieses Wort, war schon durch die Sprache, durch die Nothwendigkeit des Verständnisses geboten, ohne dieses Wort war gar keine Erklärung möglich. So hat man denn Radicale von Säuren, von Basen, von einer Menge anderer Verbindungen, und alle unsere übrigen Namen oder Bezeichnungsweisen, wie Wasserstoffsäure, Sauerstoffsäure, Schwefelsäure etc., beziehen sich nicht mehr auf das Wort, sondern auf den Begriff von Radical.

Unter den organischen Körpern finden sich nun Verbindungen, die sich in ihrem Verhalten zu den Säuren ganz an die Metalloxyde anschliefsen, wir haben Basen, die ganz ähnlichen Verbindungsgesetzen wie das Ammoniak folgen, es wurden Körper entdeckt, wie z. B. das Cyan, welches alle chemische Eigenschaften des Chlors, wieder andere, welche wie das Kakodyl, alle Eigenschaften eines Metalles besitzen und man fand, dafs alle diese den Metalloxyden, Metallen, dem Chlor etc. ähnlichen

Körper aus mehreren Elementen zusammengesetzt sind, und wenn der Begriff von Radical in der anorganischen Chemie zulässig war, so konnte die Zulassung des Begriffes eines zusammengesetzten Radicals in der organischen Chemie nicht als ein Mifsgriff angesehen werden, eben weil er für unser Verständnifs nicht entbehrt werden konnte.

Alle diese Begriffe und Bezeichnungsweisen sind nach Hrn. L. und G. veraltet, sie sind verwerflich schon defshalb, weil die meisten dieser Radicale nicht darstellbar sind, woraus sie ableiten, dafs sie nicht existiren.

Ich leugne nicht, dafs sich gegen das Wort Radical eine Menge Gründe anführen lassen, und dafs es sich in der Chemie damit, verhält wie mit dem Wort *Säure* oder *Salz*, die als Dinge für sich alle Bedeutung verloren haben und nur als Begriffe von Werth sind. Das Wort Säure umfafst eine Menge Merkzeichen bestimmter Eigenschaften und bezieht sich auf keine Säure für sich mehr; es existirt keine Säure, in welcher sich alle diese Merkzeichen vereinigen, eine Menge von Säuren sind ganz geschmacklos, andere schmecken bitter, viele lösen sich im Wasser, andere wieder nicht, und ihren Hauptcharakter, die Fähigkeit nämlich, sich mit Basen zu vereinigen, besitzen eine Menge anderer Körper, die zu der Klasse von Säuren nicht gerechnet werden. Es wird als eine Eigenthümlichkeit der Affinität angesehen, dafs in Folge derselben zwei Körper, indem sie sich mit einander vereinigen, ihre Eigenschaften wechseln und dafs der neu entstehende Körper weder die Summe, noch das Mittel der Eigenschaften seiner Elemente an sich trägt. Der Körper, der mit irgend einer Basis eine Verbindung eingeht, hebt ganz oder zum Theil ihre Eigenschaften auf, aber hieraus folgern wir nicht, dafs der erstere unter allen Umständen eine Säure seyn müsse und daraus, dafs ein Körper sich mit einer Säure verbindet, folgern wir noch nicht, dafs er eine Basis sey. Durch die Entdeckung der Mandelsäure und Gaul-

theriasäure sind unsere Begriffe über die Constitution erweitert, aber nicht geändert worden. In einer ähnlichen Weise verhält es sich mit dem Worte »Salz«, was der vielen Merkzeichen wegen, welche der Begriff von Salz umfafst, kein Chemiker auf der Welt definiren mag, seitdem man durch aufeinanderfolgende Definitionen dahin gekommen war, das Kochsalz, das Salz aller Salze, von welchem der Name aller übrigen abgeleitet ist, aus der Reihe der Salze zu streichen.

In Beziehung auf das Wort Radical glaubte man einen Fortschritt durch die Einführung des Wortes *Typus* gemacht zu haben, obwohl jedermann einsieht, dafs Typus und Radical in den meisten Fällen das nämliche bedeuten. Der Vortheil, den man bei diesem Wechsel der Worte hatte, war die Elimination der Frage nach der Existenz organischer Radicale, die sich dem Cyan und Kakodyl z. B. ähnlich verhalten. Mit dem Worte Typus gab man eine der interessantesten Seiten der Forschung auf; ob diefs für einen Gewinn zu betrachten ist, will ich unentschieden lassen.

Die Herren G. und L. gehen aber noch weiter, sie verbannen mit dem Wort Typus oder Radical den Begriff und setzen eine Formel an die Stelle des Begriffs.

Alle Schwierigkeiten, alle Discussionen sind nach ihnen zu beseitigen, wenn von vorne herein auf jede Einsicht in die innere Constitution der organischen Körper verzichtet, wenn das also aufgegeben wird, was die Forschung zu einer wissenschaftlichen macht; sie stellen die Körper nach ihrer Aehnlichkeit in der Zusammensetzung in Gruppen oder Familien zusammen und glauben damit zu einem wissenschaftlichen System zu gelangen!

Man hat in ganz gleicher Weise vor einigen Jahrzehnten die Mineralien zu classificiren versucht, aber diese sogenannten chemischen Mineralsysteme, insofern sie nichts weiter als ein Inhaltsverzeichnifs von Formeln waren, befriedigten weder die Chemiker, noch die Mineralogen, weil ein Mineral einmal keine Formel ist,

weil eine Formel ein Zahlenverhältnifs ausdrückt, in welchem dem menschlichen Geiste kein Anhaltspunkt zu irgend einer Vorstellung über die Natur des Körpers, den sie repräsentiren soll, dargeboten wird.

Die Formeln sind Mittel zum Verständnifs, sie sind Buchstaben einer Sprache, und es ist vollkommen gewifs, dafs diese Sprache für uns einen um so höheren Werth besitzt, je mehr Vorstellungen und Begriffe wir in ihre Zeichen hineinzulegen vermögen. Der Versuch der Herren G. und L., die organischen Körper nach ihren Formeln zu ordnen und uns einen leichten Ueberblick über ihre Zusammensetzung zu verschaffen, hat gewifs seinen Werth, aber es geht denn doch zu weit, wenn sie uns zumuthen, die Zahlenverhältnisse, die sie nebeneinander stellen, als Dinge für sich anzuerkennen, während, wie die isomerischen Körper auf's Klarste und Ueberzeugendste darthun, sie nicht einmal als Repräsentanten für Dinge angesehen werden dürfen. Im Uebrigen gehört das ganze Selbstgefühl dazu, was Hrn. G. auszeichnet, um durch die Erfindung neuer, sonst ganz glücklich gewählter Namen und Bezeichnungsweisen, sich die Entdeckungen eines Vierteljahrhunderts anzueignen und unsere Augen für Wahrheiten zu öffnen, die, so scheint es ihm, ohne seine Bemühungen uns völlig dunkel und unverständlich geblieben wären. Wir erfahren durch ihn, was eine rationelle Formel ist, sowie, dafs der Alkohol, der Holzgeist, das Fuselöl, das Aethyl etc. in einerlei Klasse gehören, dafs das Aceton, der Aldehyd, als Typen einer Reihe ähnlicher Verbindungen betrachtet werden können etc. Alles dieses sind für uns ganz neue Gesichtspunkte.

Um mich seiner eignen Worte zu bedienen *), so steht Hr. G. an der Spitze der Chemiker, welche : »»marchent avec »»assurance dans une voie nouvelle, que leur procure d'amples

*) Compt rend. mensuels p. 64.

»»moissons de decouvertes««, und er kommt mir immer vor wie der Titel eines sehr alten Buches heifst, wie »der im Irrgarten der Liebe herumtaumelnde Cavalier.“

Ich wende mich jetzt zur Beleuchtung der Schlufsfolgerungen der Herren L. und G., die ich am Eingange mitgetheilt habe, und ich kann hierbei nicht unterdrücken, wie grofs die Beruhigung gewesen ist, die ich aus der Form und dem Gehalte ihres in der Academie gehaltenen Vortrags, in Beziehung auf meinen Artikel gegen Hrn. G., geschöpft habe.

Im vorigen Jahre, um Pfingsten, wo ich das Vergnügen hatte mit Hrn. Pelouze und Hrn. Paul Thénard in Lille zusammentreffen, sprach ich mich mit Entrüstung gegen das Treiben der Herren G. und L. aus und erklärte diesen Chemikern, welche meine Ansichten vollkommen zu theilen schienen, dafs ein neuer Angriff eine Erwiederung von meiner Seite zur Folge haben müsse, indem es mir nicht länger möglich sey, die Handlungen, die sie sich erlaubten, mit Stillschweigen zu beantworten.

Im September vorigen Jahres erschien der neue Angriff in der Academie, und nachdem ich drei Monate vergeblich auf die Mittheilung ihrer Zahlenresultate gewartet hatte, im Januar mein Artikel gegen die Herren G. und L., ich sah ein, dafs bei ihrer Denkungsweise und bei ihrem moralischen Charakter eine jede Rücksicht den Zustand nur verschlimmern müsse. Ueber die Form meiner Erwiederung sind mir aber von manchen meiner Freunde Bedenken geäufsert worden, und ich gestehe, so lange und so oft ich auch über die Handlungsweise der Herren G. und L. nachgedacht hatte, der Gedanke, Hrn. L. in irgend einer Weise zu hart oder gar ungerecht beurtheilt zu haben, war mir höchst peinlich und beunruhigend; aber ihre neueste Mittheilung an die Academie verbannte in mir jeden Zweifel über die Richtigkeit meines Urtheils und sie dürfte durch das folgende auch in Andern dieselbe Ueberzeugung erwecken.

In ihren neueren, sowie in allen früheren, suchen die Herren G. und L. die Academie glauben zu machen, als sey das Mellon und seine Verbindungen eine der Hauptstützen meiner Ansicht von der Existenz zusammengesetzter Radicale gewesen, sie sagen p. 454 :

»Il est a remarquer que les recherches sur le mellon et le »sulfocyanogene forment un des principaux appuis de la théorie »des radicaux composés que ce chimiste enseigne à Giefsen. »L'histoire du mellon est calquée sur le célèbre travail de Mr. „Gay-Lussac sur le cyanogene etc.«

Ich habe aber niemals noch zu irgend einer Zeit die Existenz des Mellons als ein Argument für die Theorie der Radicale angesehen, *das einzige, was man von mir über das Mellon in den Zeitschriften bis zu dem Jahre 1844 angeführt finden wird, besteht in folgender Stelle*, die ich wörtlich aus den Annal. de chimie 1834, T. LVI p. 10 hier anführe :

„Comme les propriétés ci-dessus énoncées le prouvent, le »mellon n'a avec aucune classe de corps une plus grande ana»logie, qu'avec celle de radicaux.«

Diese Phrase und jede Vorstellung, die sich daran knüpft, wäre höchst wahrscheinlich längst vergessen und untergegangen, wenn nicht Hr. L. Gmelin ganz unabhängig von mir die Bildung von Mellonkalium bei Gelegenheit der Darstellung von Schwefelcyankalium wahrgenommen und den weifsen, durch Säure daraus erhaltenen Niederschlag als Mellonwasserstoffsäure beschrieben hätte. Von diesem Augenblick an bekam meine Idee eine andere Form, sie knüpfte sich an ein unzweideutiges Merkzeichen eines dem Cyan ähnlichen Radicals, und diese Form behauptet sie noch jetzt und wird sie für diese Verbindungen immer behaupten, welche Deutung man ihr auch unterlegen mag.

Was das Schwefelcyan betrifft, so ist das, was man darunter verstand, lange vor mir in der Chemie eingebürgert gewesen,

und ich selbst in meiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren *) habe die Vorstellung, welche man damals über die Constitution der Schwefelcyanmetalle hatte und die falschen Begriffe über Säureradicale zu berichtigen versucht.

Niemals ist von mir der gelbe, durch Einleiten von Chlor in Schwefelcyankalium erhaltene Körper als eine Stütze einer theoretischen Ansicht angesehen worden; ich habe denselben meistens nur als *sogenanntes* Schwefelcyan erwähnt, und wenn der Name an sich vielleicht eine falsche Bedeutung mit sich führt, so mufs man nicht vergessen, dafs zwischen jetzt und der Zeit wo er gegeben wurde, neunzehn Jahre liegen und dafs, wenn ein Fehler darin liegt, von einem Schwefelcyan zu sprechen, dieser Fehler mehr der damaligen Zeit als einer Person zugeschrieben werden mufs.

Indem die Herren L. und G. dem Mellon und dem sogenannten Schwefelcyan und allem, was sich daran knüpft, eine Bedeutung zuschreiben, die diese Körper in theoretischer Hinsicht niemals hatten und haben konnten, wird die grofse Wichtigkeit ihrer Untersuchung natürlich in gleichem Grade erhöht, aber diese Mittel verfehlen heut zu Tage ihren Zweck. Ich war vollkommen auf dasjenige vorbereitet, was jetzt gekommen ist. Niemand konnte es so gut wissen wie ich es wufste, dafs die Herren G. und L., aus allen ihren Verschanzungen vertrieben, nie versuchen würden, die Wahrheit ihrer von mir bestrittenen Analysen zu vertheidigen, weil sie diefs nicht konnten, sondern dafs sie den Versuch nicht verschmähen würden, mich einer Reihe von Fehlern zu überweisen und damit die Competenz meines Urtheils und meiner Ansichten zu bestreiten und jenes unwirksam zu machen.

Aber die Fehler, die sie mir vorwerfen, sind den alten, zerbrochenen Scherben zu vergleichen, die man in Winkeln auch gut eingerichteter Häuser findet, in denen viel und häufig ge-

*) Diese Annal. Bd. XXVI S. 176.

arbeitet wird. Der Vorwurf, den ich ihnen gemacht habe, dafs sie in ihren Angaben und Mittheilungen nicht die Wissenschaft, sondern sich selbst und einen ephemeren Eindruck auf die Mitglieder der Academie im Auge hatten, und dafs sie in der Wahl ihrer Mittel die Grundsätze der Wahrheit und des Rechtes nicht immer zu Führern nehmen, können sie nicht dadurch beseitigen, dafs sie mich derselben Fehler beschuldigen. Wahrlich, es gehört nur eine geringe Erfahrung dazu, um einzusehen, dafs in der Wissenschaft wie im Leben das Aufgeben der Wahrheit einen sehr geringen Grad von Klugheit verräth, und dafs die Lüge stets das Zeichen einer Art von Schwäche des Verstandes ist; aber es mufs anerkannt werden, dafs der von ihnen eingeschlagene Weg ihrem früheren Verfahren vollkommen entspricht, denn nur die Abwesenheit aller Selbstachtung und Würde kann Insinuationen zu Tage fördern, wie die, welche sie gegen mich in Anwendung bringen; ich weise sie mit Verachtung und Ekel zurück; ihre Ehre, ihr guter Name sind betheiligt, die Thatsachen zu erweisen, welche sie im September 1845 der Academie mitgetheilt haben, Thatsachen, von denen ich behaupte, dafs sie gänzlich falsch sind; sie haben sich selbst gerichtet, sobald sie die Wahrheit, oder nur die Wahrscheinlichkeit derselben nicht darzuthun vermögen. Diese Angaben sind folgende *) :

»Die Resultate, zu denen wir gelangten, sind gänzlich verschieden von denen des Hrn. Liebig und sie stimmen vollkommen mit den Reactionen«.

Das Mellonsilber, bei 130° getrocknet, enthält genau 1 Aeq. Wasserstoff.

Dieses Salz, sowie die Kaliumverbindung, enthalten 2 Aeq. Sauerstoff.

---

*) Compt. rend.

Die Hydromellonsäure enthält 2 Aeq. Wasserstoff.

Die Formeln dieser Körper sind folgende :

Mellonkalium $C_{12}\ N_8\ H_2\ KO_2$ bei 180°

Mellonsilber $C_{12}\ N_8\ H_2\ AgO_2$ „ „

Mellonwasserstoff $C_{12}\ N_8\ H_4\ O_2$ „ „

Man hat also :

$$\underbrace{C_{12}\ N_8}_{\text{Mellon.}} + \underbrace{H_2\ O_2\ K}_{\text{Kalihydrat.}} = \textit{Mellonkalium}$$

In der Wärme :

$$C_{12}\ N_8\ H_2\ O_2 = C_{12}\ H_8 + H_2\ O_2.\text{“}$$

Ich wiederhole es, dafs die Herren G. und L. die Beweise für diese Formeln niemals liefern werden und behaupte, dafs ein jeder neue Versuch, den sie machen, einen neuen Beweis für die Richtigkeit meiner Analysen abgeben wird. Indem sie sich bemühen mich zu widerlegen, werden sie darthun, dafs sie kein Vertrauen verdienen.

Zu den im Eingange aufgeführten Schlufsfolgerungen habe ich folgende Bemerkungen zu machen; ich nehme eine nach der andern in derselben Reihe vor, damit die Verschiedenheit der Ansichten vergleichbar bleibt.

Ich bemerke :

ad 1) die Herren G. und L. wollen die Academie glauben machen, dafs ich dem Körper, den sie analysirten, die Formel : $C_6\ N_8$ und damit den Namen des Radicals der Mellonmetalle beigelegt hätte; allein dieser Körper, obwohl sie ihn Mellon nennen, ist nicht das Mellon des Hrn. Liebig, sondern es ist ein neues Mellon, das den Herren G. und L. angehört. Das Mellon des Hrn. Liebig ist das Radical der Mellonverbindungen, aus deren Analyse allein und aus keiner andern er gefunden hat, dafs es nach der Formel : $C_6\ N_8$ zusammengesetzt ist. Mellon wird von mir der Körper genannt, der beim Erhitzen des Laurent und Gerhardt'schen Mellons mit Kalium an das Kalium unter Feuererscheinung tritt, der Körper, welcher beim Erhitzen

mit Jodkalium das Jod austreibt, der beim Schmelzen mit Schwefelcyankalium den Schwefel und das Cyan von dem Kalium scheidet und der beim Schmelzen des Blutlaugensalzes mit Schwefel in der Form von Mellonkalium erhalten wird. Wenn man sich die Willkür erlauben will, die gelben Rückstände von der Destillation des Chlorcyanamids, Ammelins, Ammelids, Melamins, des sogenannten Schwefelcyans und des Schwefelcyanquecksilbers Mellon zu nennen, so giebt es natürlich eben so viele Mellone, als die Glühhitze Temperaturverschiedenheiten hat, weil die Zusammensetzung dieser Mellone, wie sich von selbst versteht, mit der höheren oder niederen Temperatur, die zu seiner Darstellung diente, wechseln mufs. Schon im Jahr 1843 hat Hr. Dr. Völkel diese Rückstände untersucht und der Analyse unterworfen, und seine Resultate beweisen zur Genüge, dafs von der Zusammensetzung dieser Rückstände aus kein Schlufs auf die Zusammensetzung des Mellons und auf seine Existenz gemacht werden kann. Dr. Völkel erhielt folgende Zahlen *) :

	a.			b.	c.	d.	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	31,63	36,01	37,02	32,17	36,52	32,49	35,07
Wasserstoff	1,42	1,75	1,91	2,03	1,77	1,89	2,09.

Der Körper a) (Analysen I. II. III.) war aus dem sogenannten Schwefelcyan, b) aus Ueberschwefelblausäure, c) aus Schwefelcyankalium beim Schmelzen in Chlorgas, d) aus Schwefelcyanquecksilber dargestellt.

Aus allen diesen in ihrer Zusammensetzung so abweichenden Substanzen haben die Herren L. und G. ein neues Mellon interpretirt, welches genau die Elemente des Mellons von Hrn. Liebig und von 1 At. Ammoniak enthält; es ist diefs, wie man später sehen wird, ein allmäliger Uebergang zu den Mellonmetallen des Hrn. Liebig.

*) Poggend. Annal. Bd. LVIII p. 135—153.

Der Grund, warum ich niemals eine Analyse der Rückstände, die ich mit dem Namen *rohes* oder *unreines* Mellon bezeichnete, publicirt habe, liegt ganz einfach darin, dafs es mir nicht gelang dieselben, oder nur einen davon constanter Zusammensetzung zu erhalten, und es ist defshalb nicht möglich, mich eines Irrthums zu überführen. Die sieben Analysen des Hrn. Dr. Völkel führen zu sieben durchaus abweichenden Formeln, von denen keine einzige mit der Formel der Herren G. und L. übereinstimmt.

Ad 2) Ich habe angeführt*), dafs sich beim Zusammenschmelzen des Rückstandes von der Calcination des sogenannten Schwefelcyans Ammoniak entwickele, und diese Beobachtung bleibt immer richtig, ganz abgesehen von der Interpretation, die ihr unterlegt wurde. Ich führte ferner an, dafs sich eine schmelzbare Kaliumverbindung bilde, deren Auflösung im Wasser nach bittern Mandeln schmecke, ohne Cyankalium oder oxalsaures Kali zu enthalten; ich erwähnte, dafs diese Auflösung mit Säuren einen weifsen, gelatinösen Niederschlag gebe, aber ich dachte damals nicht entfernt daran, diesem Niederschlage den Namen Mellonwasserstoffsäure zu geben. Die Herren G. und L. bemerken, dafs diese schmelzbare Kaliumverbindung nach der Formel: $C_6 N_8 K_2$ zusammengesetzt sey, und es gewährte mir eine nicht geringe Befriedigung, zu sehen, auf welche einfache Weise die Herren G. und L. zum zweitenmal zur Entdeckung einer Verbindung gelangt sind, welche keinen Wasserstoff und keinen Sauerstoff, sondern Kalium und die Elemente des Mellons des Hrn. Liebig enthält, und wenn das Kalium in dieser Formel nach der Notation des Hrn. G. ausgedrückt ist, so ist diese Formel wirklich identisch mit der, welche ich durch die Analyse des Mellonkaliums ermittelt habe.

Ad 3) Ich habe mich nie mit einer Untersuchung des Rück-

*) Annal. de Chim. et de Phys. LVI p. 10.

standes von der Destillation der Ueberschwefelblausäure beschäftigt; alles, was ich jemals darüber äufserte, ist in einer Note zu einer Arbeit des Hrn. Dr. Völkel enthalten, in der ich sagte, »dafs eine kleine Probe Ueberschwefelblausäure, die ich der „Gefälligkeit des Hrn. Dr. Völkel verdankte, mir Gelegenheit »gegeben habe, zu bemerken, dafs diese Säure nach dem Glühen »einen schwefelfreien Rückstand hinterlasse, der sich in Alkalien »vollständig löse und bei Zusatz von Essigsäure einen weifsen »voluminösen Niederschlag gebe, der, in Salpetersäure löslich, da»mit verdampft werden kann, ohne Veränderung und demnach »die von L. Gmelin entdeckte Mellonwasserstoffsäure charakterisire« *).

Man wird sich erinnern, dafs mir in ihrer Mittheilung an die Academie vom 25. September 1845 die Herren L. und G. eine Angabe der Bildungsweise des Mellonkaliums unterschoben, die ich niemals gemacht hatte. Um sich hierüber zu rechtfertigen, verfahren sie auf eine ganz geschickte Weise. Die Schlufsfolgerung Nr. 3 fängt an: „*Le mellon, provenant de la »calcination de l'acide persulfocyanhydrique*,“ man sollte demnach glauben, ich habe behauptet, dafs der Rückstand der Calcination der Ueberschwefelblausäure Mellon sey! aber aus obiger Note ersieht man, dafs das Wort Mellon gar nicht darin vorkommt und dafs über die Zersetzung der erwähnten Säure nicht mehr gesagt ist, als dafs ein schwefelfreier Rückstand bleibe.

Ad 4) Die Entdeckung der Herren G. und L., dafs das sogenannte Schwefelcyan Wasserstoff enthalte, erklärt sich mit bewundernswürdiger Leichtigkeit, ich selbst habe in vier Analysen diesen Wasserstoff bestimmt und mich vor 18 Jahren folgendermafsen darüber ausgesprochen **).

Cependant, quoique seché à l'aide de la machine pneuma-

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVIII S. 98.

**) Annal. de Chim. et de Phys. T. XLI p. 200.

tique et traité avec tous les soins possibles, je remarquai toujours, en le brûlant avec l'oxide de cuivre, quelques traces d'eau, dont toutefois la quantité etait insuffisante, pour rendre vraisemblable la présence de l'hydrogène dans ce corps. Pour 0,3 Grm. de matière j'ai obtenu en eau, dans quatre expériences différéntes :

0,011 ; 0,017 ; 0,009 ; 0,016.

Mais pour pouvoir le considérer comme de l'acide hydrosulfocyanique renfermant une demi-proportion d'hydrogène, la quantité d'eau aurait dû s'éléver à 0,024 parties. Ayant égard à l'opiniâtreté avec laquelle cette substance retient l'eau, et considérant qu'il est presque impossible d'avoir de l'oxide de cuivre absolument sec, je conclus des expériences précédentes, que la présence de l'hydrogène dans ce composé est invraisemblable.

Dans tous les cas, d'après la composition indiquée, on n'y peut supposer une combinaison de soufre avec le cyanogène, renfermant plus de soufre, que le radical de l'acide hydrosulfocyanique *).

Aus dem Voranstehenden ersieht man, dafs man den durch Salpetersäure und Chlor aus dem Schwefelcyankalium darstellbaren Körper für eine an Schwefel reichere Schwefelblausäure gehalten hat. Wenn meine damalige Untersuchung dieses Körpers einiges Verdienst hat, so dürfte es in dem Nachweis bestehen, dafs dieser gelbe Körper Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnifs, wie das Schwefelcyan, und weniger Wasserstoff wie die Schwefelblausäure enthält. So klein dieses Verdienst auch ist, so habe ich stets ein Recht darauf und um so mehr, da die Herren Parnell und Völkel diesen Schlufs durch ihre neueren Analysen auf's Vollkommenste bestätigt haben. Nach Parnell enthält dieser Körper die Elemente von 4 At.

*) Ich citire diese Stellen aus meinen Abhandlungen aus den Annales de Chim. et de Phys., um jeden Zweifel über die vorsätzliche Verdrehung und Fälschung meiner Angaben zu verbannen.

Schwefelcyan (C_2 N S_2), 2 At. Schwefelblausäure und 1 At. Wasser; nach Hrn. Völkel die Elemente von 3 Schwefelcyan, 1 Schwefelblausäure und 1 Wasser. Aus allen diesen Formeln geht hervor, dafs dieser Körper Schwefel und Cyan im Verhältnifs wie das Radical der Schwefelblausäure und weniger Wasserstoff wie diese enthält. Ich habe bereits vor zwei Jahren auf die gemengte Beschaffenheit dieses Körpers aufmerksam gemacht *), und man wird hiernach das Recht der Herren G. und L., mich eines Fehlers zu zeihen, beurtheilen können.

Ad 5) In einer früheren Mittheilung an die Academie behauptete Hr. G., gefunden zu haben, dafs das von mir beschriebene Melam ein Gemenge von Melamin mit Mellon sey. Diese Angabe wird von Hrn. G. und L. gemeinschaftlich als ein Irrthum erkannt; sie erklären jetzt, dafs die Substanz Melam, womit ich einen Körper bezeichnet habe, der, mit Alkalien behandelt, in Melamin, Ammelin, sodann in Ammelid und Cyanursäure zerfällt, nicht existire, und dafs der Destillationsrückstand des Schwefelcyanammoniums ein Gemenge von Mellon mit einem neuen Körper dem Polien sey, was Hr. Dr. Völkel nachgewiesen habe. Die Herren G. u. L. haben über diesen Punkt selbst keine Versuche angestellt. In den Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LIII S. 337, also bereits im vorigen Jahre, habe ich dargethan, dafs die Schlüsse des Hrn. Völkel einer jeden Grundlage ermangeln und dafs der Körper, den er mit Polien bezeichnete, nichts anderes ist als Melam von derselben Reinheit wie das, was ich analysirte.

Ad 6) Die Schlufsfolgerung Nr. 6 fängt an: *»La matière, »qui se dissout à froid, quand on traite par la potasse le »mellon provenant de la calcination de l'acide persulfocyan»hydrique etc.«* Ich habe in meiner Note zu Nr. 3 schon bemerkt, dafs ich den Rückstand der Destillation der Ueberschwefelblausäure niemals für Mellon gehalten habe; die Herren G.

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. L p. 338.

und L. verschmelzen den Inhalt dieser Note mit dem darauf folgenden Satz, welcher wörtlich heifst: »Ich habe zuletzt ge»funden, dafs Mellon, was durch Glühen von dem sogenannten »Schwefelcyan dargestellt worden war, *an kalte Kalilauge* eine »grofse Menge Mellonwasserstoffsäure abgiebt; löst man dieses rohe Mellon beim Kochen in starker Kalilauge etc.« In diesem Satze ist also nicht davon die Rede, dafs durch Auflösung des Mellons in Kalilauge, Mellonkalium gebildet werden könne, sondern dafs das rohe Mellon Mellonwasserstoffsäure, d. h. eine Wasserstoffverbindung enthalte, die sich in kalter Kalilauge löse.

Die Herren G. und L. behaupten, dafs die Substanz, welche nach dem Glühen der Ueberschwefelblausäure zurückbleibe und die sich in Kalilauge in der Kälte auflöse, ein Gemenge sey von Schwefel mit Ammelid.

Diefs ist wieder eins der unmöglichen Dinge, welche uns die Herren G. und L. zu glauben zumuthen. Aus einem sauerstofffreien Körper der Ueberschwefelblausäure soll durch Calcination ein Product, Ammelid entstehen, worin sich drei Atome Sauerstoff befinden! Es verhält sich offenbar hiermit, wie mit den Destillationsproducten des Ammelids, welche Seite 457 der Compt. rendus angeführt werden; diese sind Cyanursäurehydrat, Cyansäurehydrat und Ammoniak zu gleichen Aequivalenten. Diese beiden Chemiker haben offenbar vergessen, dafs Cyansäurehydrat und Ammoniak unter diesen Umständen nicht neben einander bestehen können. In ihrer nächsten Arbeit werden wir natürlich erfahren, dafs die Ammoniakentwickelung von der neben den drei Aequivalenten Cyanursäurehydrat vor sich gehenden Zersetzung des Harnstoffs herrührt!

Ad 7) Was das Cyanamid und seine Zusammensetzung betrifft, so mufs man sich daran erinnern, dafs ich in meiner Untersuchung über einige Stickstoffverbindungen *) eine Quantität festes Chlorcyan als Nebenproduct erhielt, welches mir dazu

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LVI p. 53.

diente, um die Analyse des Hrn. Serrullas zu berichtigen. S. glaubte, dafs das von ihm entdeckte perchlorure de cyanogène aus 2 At. Chlor und 1 At. Cyan zusammengesetzt sey, und ich zeigte an dem citirten Orte, dafs diese Verbindung nur halb so viel Chlor, als er annahm, enthalte. Mit meiner Analyse war die Bildung der Cyanursäure, welche man aus diesem Chlorcyan bei seiner Behandlung mit Wasser erhält, erklärt und die Existenz einer vermeintlich neuen und höheren Oxydationsstufe des Cyans widerlegt.

Nebenbei bemerkte ich, dafs das Chlorcyan Ammoniak absorbire und ich beschrieb meine Versuche wie folgt *).

Cyanamid.

Si l'on arrose d'ammoniaque le chlorure de cyanogène cristallisé et qu'on échauffe doucement, il perd son aspect cristallin et se reduit en une poudre blanche. Ce corps est soluble en petite quantité dans l'eau bouillante, par le refroidissement il se précipite en flocons blancs.

On obtient de même cette substance si on fait passer de l'ammoniaque gazeux sur du chlorure de cyanogène pulvérisé et placé dans un tube horizontal. Il y a décomposition mutuelle au commencement avec un dégagement de chaleur, on chauffe vers la fin de l'opération, pour rendre la décomposition complète. On obtient une poudre blanche ou un peu jaunâtre, qu'on sépare complètement du sel ammoniaque par le lavage avec de l'eau froide.

C'est un cyanamide, mais il diffère des autres amides par sa composition, car il contient du chlore qu'on ne peut enlever, ni en lavant avec de l'eau, ni en le faisant bouillir avec de l'ammoniaque caustique. La manière dont il se comporte lorsqu'il est chauffé à sec, lui donne quelque resemblance avec

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LVI p. 51.

l'amméline et la mélamine; il se sublime une substance cristalline, dans laquelle tout le chlore est contenu et il reste un résidu jaune-citron, qui se decompose, quand on le fait rougir, en cyanogène et en azote.

L'action du cyanamide sur la potasse caustique est aussi remarquable; il se dissout avec dégagement d'ammoniaque, mais pourtant avec difficulté. Sature-t-on la dissolution bien claire avec de l'acide acétique, il ne cristallise pas de cyanurate acide de potasse, comme on devait s'y attendre, mais il se précipite un corps blanc floconneux, qui, comme le dégagement d'ammoniaque le prouve doit avoir une autre composition que le cyanamide.

Le cyanamide donne par la combustion un mélange de gaz qui contient de l'azote et du carbone dans les proportions suivantes :

86 80 97,5 110 N + CO_2
38 35 44 49 N.

0,527 Grm. de cyanamide ont donné, en outre, 0,156 d'eau et 0,551 d'acide carbonique,

La proportion de l'azote au carbone connue, celle de l'hydrogène au carbone déterminée, le chlore doit se donner comme complément de la quantité analysée; mais la formule quon peut calculer d'aprés ces données, nous indique seulement, comme on voit, qu'on a ici un mélange de deux combinaisons.

Je remarquai aussi, que les parois intérieures d'une cloche, sous laquelle on avait chauffé de cyanamide à 120 et 130 degrés, s'étaient couvertes de cristaux brillans inodores, tandisque le cyanamide par lui-même ne paraît pas être très volatil. La formule $C_6 N_{10} H_8 Cl$, d'après laquelle ce serait une combinaison de $C_4 H_8 N_8 + C_2 N Cl$, c'est-à-dire d'un véritable cyanamide analogue a l'oxamide et à un chlorure de cyanogène, renfermant la moitié du chlore du cyanogène ordinaire, de même que la formule $C_5 N_8 H_8 Cl$ s'accordent toutes également avec l'analyse : on voit donc que celle-ci ne vaut pas grande chose.

Was die Entwickelung der Salzsäure bei der Destillation des Chlorcyanamids betrifft, aus welcher mir die Herren G. und L. einen Vorwurf machen, so wird man aus dem Vorhergehenden entnehmen, dafs ich diesen Körper der Destillation gar nicht unterworfen und die Producte seiner Zersetzung durch die Wärme gar nicht untersucht habe. Die Ungerechtigkeit dieses Vorwurfes ist in die Augen fallend. Man kann Jemand mit Recht tadeln, wenn er Etwas falsch gesehen hat, aber wenn er gar nicht dahin gesehen hat, wo er etwas recht Schönes hätte sehen können, diefs kann man in seinem Interesse nur bedauern.

Es würde wahrlich die gröfste Ungerechtigkeit seyn, Hrn. L. defshalb zu tadeln, weil er in seiner Arbeit über die Oxydationsproducte der Oele und fetten Körper die Bildung und das Vorhandenseyn der Bernsteinsäure und damit eine der interessantesten Thatsachen, womit die organische Chemie neuerlich bereichert wurde, übersehen hat, dafs er hierbei die Bildung von neuen organischen Säuren und zwar von Essigsäure, Metacetonsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure, Oxanthylsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure übersah, und nicht minder ungerecht würde es seyn, dem Hrn. G. einen Vorwurf zu machen, wenn er bei seiner Mittheilung unserer Versuche über den neuen Cyanäther, der nach den Untersuchungen von Wurtz als Urethan angesehen werden mufs, in dem Journal de Pharmacie Bd. VIII p. 474 an der von uns gegebenen Formel nicht alsogleich das Urethan erkannte: »Il est curieux de voir,« sagte Hr. G., »que dans la »formation de cet éther, il n'y a aucune élimination d'eau.«

Was die Entwickelung der Salzsäure und des Salmiaks in der Destillation des Cyanamids betrifft, so ist diese Zersetzungsweise von Bineau bereits seit sechs Jahren beschrieben worden. In seiner Abhandlung *) sagt derselbe in Beziehung auf den Rückstand:

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXX p. 254.

»Le residu jaune que donne la calcination au rouge de ce composé, possède, ainsi que je l'ai fait observer, des caractères qui n'appartiennent qu'au mellon parmi tous les corps connus. Afin de lever toute espèce de doute sur sa nature et conformément au conseil que voulut bien me donner M. Thénard, j'ai préparé une quantité de ce produit suffisante pour en faire l'analyse. J'ai réconnu d'abord qu'après avoir été fortement chauffé, il ne renferme aucune trace de chlore; par conséquant il ne saurait contenir autre chose que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Or, brûlé par l'oxide de cuivre, il a donné seulement une quantité de l'eau insignifiante, et de plus un produit gazeux dont l'acide carbonique formait sensiblement les trois cinquièmes, le reste étant de l'azote. C'est donc nécessairement un azoture de carbone ayant pour formule : C_3 Az_2 (C = 38,2) c'est-à-dire la substance que M. Liebig a désignée sous le nom de mellon.«

Was die Zusammensetzung des Ammelids und die des neuen Körpers betrifft, welchen wir, Hr. Wöhler und ich, als Zersetzungsproduct des Harnstoffs erhalten haben, so bedarf es nur von Seiten der Herren G. und L. der Mittheilung ihrer Darstellungsmethoden und ihrer Zahlenresultate, um ihren Angaben die Aufmerksamkeit zu schenken, welche sie bis jetzt noch nicht verdienen. Soviel glaube ich behaupten zu können, dafs, wenn die Herren G. und L. unter Ammelid wirklich keinen andern Körper meinen, als den ich in den Annal. de Chim. et de Phys. T. LVI p. 38 — 39 beschrieben habe, dafs ihnen die Beweisführung seiner Identität mit dem Körper aus Harnstoff sehr schwer fallen dürfte; man darf nur das Verhalten des Ammelids und das unsers neuen Körpers in's Auge fassen, um sogleich einzusehen, dafs zwischen dem Ammelid und der Cyanursäure noch zwei Verbindungen eingeschaltet werden können, von welchen unser neue Körper eine ist. Ich habe den Zusammenhang des Melamins, Ammelins, Ammelids und der

Cyanursäure*) in der folgenden Weise zu versinnlichen versucht: bezeichnet man N + H (N = ½ Aeq., H = ½ Aeq.) mit M., so sind die Formeln dieser Körper:

$Cy_6\ O_6\quad H_6$ Cyanursäure,
$Cy_6\ M_6\quad H_6$ Melamin,
$Cy_6\ M_4\ O_2\ H_6$ Ammelin,
$Cy_6\ M_3\ O_3\ H_6$ Ammelid,
$Cy_6\ O_2\ O_3\ H_6$ Cyanursäure.

Der blofse Anblick dieser Formeln zeigt, dafs das Melamin, Ammelin und Ammelid Repräsentanten der Cyanursäure sind, und dafs ihr allmäliger Uebergang in Cyanursäure durch die Einwirkung der Alkalien in einem Austreten von M und in einem Ersatz dieses M durch 1 Aeq. Sauerstoff beruht. Die zwischen dem Ammelid und der Cyanursäure einzuschaltenden Verbindungen sind:

$$Cy_6\ \begin{matrix} M_2 \\ O \end{matrix}\Big\{\ O_3\ H_6 = C_6\ N_8\ H_8\ O_4$$ **)

$$Cy_6\ \begin{matrix} M \\ O_2 \end{matrix}\Big\{\ O_3\ H_6.$$

Unser neuer Körper $C_6\ N_8\ H_8\ O_4$ ist das fünfte Glied der obigen Reihe und seine Entdeckung eine Thatsache, welche an sich selbst nicht ganz ohne Interesse ist.

Die Art und Weise, wie diese Entdeckung von den Herren G. und L. aufgefafst wurde, ist für ihr Streben charakteristisch. Für Hrn. Wöhler und mich, hatte die Auffindung dieses Körpers als einer neuen Verbindung so gut wie kein Interesse, allein sie gewann für uns dadurch eine grofse Bedeutung, insofern mit derselben eine bis dahin völlig unbegreifliche Erscheinung bei der Destillation des Harnstoffs vollständig aufgeklärt wurde.

---

*) Diese Annal. Bd. XXVI S. 187.

**) Alle in diesen Formeln gebrauchten Symbole bedeuten Atome im Sinne der Volumtheorie.

Als wir nämlich vor 15 Jahren *) die Zersetzung des Harnstoffs und die Erzeugung der Cyanursäure studirten, beobachteten wir bei manchen Destillationen von Harnstoff von ganz gleicher Beschaffenheit unter Umständen, die wir damals nicht näher in's Auge faſsten, ein Auftreten von groſsen Mengen Wasser und eine Entwickelung von Kohlensäure (oder kohlensaurem Ammoniak). Diese Wasser- und Kohlensäurebildung erschien uns als ein unerklärliches Räthsel, da wir nach Behandlung des Rückstandes mit Säuren oder Alkalien schlechterdings keinen andern Körper, als wie Cyanursäure, darin zu entdecken vermochten. Jetzt, nachdem wir die Bildung dieses Körpers beobachtet haben, ist der Vorgang der Zersetzung des Harnstoffs in der Hitze durchsichtig klar; dieser Körper bildet sich durch eine bisher noch nie wahrgenommene Spaltungsweise des Harnstoffs; Kohlensäure und Wasser sind die flüchtigen Producte, der neue Körper ist das nicht flüchtige Product dieser Spaltung, und da derselbe durch die Wirkung der Alkalien und Säuren in Cyanursäure und Ammoniak übergeführt wird, so war damit erklärt, warum wir auf dem damals eingeschlagenen Wege zu keinem Aufschluſs gelangten.

Man wird zugeben können, daſs diese Entdeckung für uns von einigem Werthe war, selbst wenn sie zu nichts gedient hätte, als uns von dem Unbehagen zu befreien, welches die Folge der gewissenhaften und sorgfältigen Beobachtung einer bis dahin von uns unerklärt gelassenen Erscheinung war.

Die Existenz unsers neuen Körpers, die an sich so gut wie bedeutungslos für die Wissenschaft ist, wird von den Herren G. und L. als das Hauptresultat unserer Arbeit gehalten und von ihnen nicht bestritten, im Gegentheil wird von ihnen behauptet, daſs sie unsere Analyse wiederholt und bestätigt gefunden haben. Mehr können wir billigerweise nicht verlangen; allein es dürfte

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. XLVI p. 30 und 31.

dennoch befremden, dafs sie ihre Namen an diese Entdeckung dadurch zu knüpfen suchen, indem sie sich bemühen, darzuthun, dafs die Analyse eines andern, auf einem ganz verschiedenen Wege erhaltenen Körpers, mit einem Fehler behaftet ist, eine Analyse, die, obwohl vor 12 Jahren mit den damals weit unvollkommneren Methoden der Stickstoffbestimmung gemacht, dennoch in sich selbst den Beweis ihrer Richtigkeit an sich trägt!

Ich sagte, dafs diefs Verfahren ihr Streben charakterisirt, denn wie im Staate, so in der Wissenschaft, giebt es auch in Frankreich einen festen Kern von wackern, ehrenwerthen Männern, welche ein Verdienst und eine Befriedigung darin finden, einen Baum zu pflanzen, ein Haus zu bauen, den Grundstein einer künftigen reichen Stadt zu legen, welche Berge ebnen und Brücken bauen und auf diese Weise nach ihren Kräften dazu beitragen, um den lebendigen Organismus der Wissenschaft gesund und frisch zu erhalten. Aber es giebt dort auch Glieder der Gesellschaft, welche wie die Ritter der Tafelrunde die Welt nach Abentheuern durchziehen, mit keinem andern bestimmten Ziel, als um sie mit ihren Heldenthaten zu erfüllen. Ohne den Werth der Arbeiten des Hrn. L. zu verkennen oder herabzusetzen, wird man zugeben müssen, dafs die Lösung einer ganz bestimmten Frage, die Frage z. B. nach der Ursache der Verschiedenheit des nicht entzündlichen und selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs, oder die Aufklärung der Bildungsweise der Gallussäure in einem Gallapfelaufgufs, zu dem die Luft keinen Zutritt hat, unendlich schwieriger ist als die Darstellung und Analyse einiger hundert neuen Verbindungen aus dem Naphthalin, dem Bittermandelöl oder dem Indigo! Wenn auch in den Augen wahrer Naturforscher diese Arbeiten gleich verdienstlich sind, so ist unser Urtheil über ihren relativen Werth dennoch sehr abweichend. Um die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs oder die erwähnte Spaltungsweise der Gerbsäure zu erforschen, dazu reicht das von Andern

Erlernte nicht aus. Was uns ein Vorgänger in solchen Untersuchungen sagt, ist meistens mehr geeignet uns zu verwirren, als uns zu leiten oder aufzuklären. Nur durch einen neuen Gedanken, den keiner vor uns jemals gehabt hat, erreichen wir in diesen Fällen das Ziel und es sind gerade diese neuen Gedanken, auf welchen das Voranschreiten der Wissenschaft beruht.

Meine mit Wöhler gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung der Veränderungen, welche die Harnsäure durch die Einwirkung der Salpetersäure erleidet, hatte ein vorherbestimmtes festes Ziel; darin lagen aber alle Schwierigkeiten. Das Alloxan, Alloxantin, die Paraban- und Oxalursäure, waren und sind jetzt noch die Anfangsglieder einer endlosen Reihe neuer Verbindungen, allein an ihr weiteres Studium knüpfte sich vorläufig keine Frage mehr, es bot keine weitern Schwierigkeiten mehr dar.

Durch das Ueberschreiten der Grenze, welche jede einzelne Arbeit haben mufs, isolirt Hr. L. die seinigen von den Aufgaben der Zeit. Seine Ideen sind ihm selbst, in der gewählten Richtung nützlich, aber nicht uns, seine Resultate sind für ihn befriedigend, allein sie sind nicht vermögend, uns in andern Richtungen zu fördern und unsere eignen Arbeiten erleichtern zu helfen, sie greifen nicht ein in die Forschungen der Zeit und tragen zur Lösung unserer Fragen nicht bei. Hieraus und aus keinem andern Grunde erklärt sich der scheinbare Mangel an Anerkennung seiner Arbeiten; wir verkennen ihren Werth nicht, ja wir bewundern sie, aber wir ahmen sie nicht nach und sprechen nicht davon, weil wir dazu keine Gelegenheit finden, aber diefs ist für Hrn. L. eine Quelle von Mifsbehagen. Es boten sich Hrn. L. so oft schon die schönsten Gelegenheiten dar, die Wissenschaft mit den wichtigsten Thatsachen zu bereichern, aber sie sind von ihm nicht benutzt worden. Welche Wichtigkeit würde seine Arbeit über die Oxydation der fetten Säuren für uns haben, wenn es ihm gefallen hätte, die Beziehungen festzusetzen, welche die von ihm entdeckten neuen Säuren zu der

Oelsäure für sich oder zu der Margarinsäure haben. Für sich allein genommen ist z. B. die Pimelinsäure ein blofser Name, aber als Glied einer Reihe erhält sie eine wissenschaftliche Bedeutung.

So verhält es sich denn auch mit seiner Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf organische Verbindungen, die uns nicht viel mehr lehrten, als was wir aus der Bildung und dem Verhalten der Chloressigsäure bereits wufsten. Man wird wohl kaum im Zweifel seyn können, dafs die Substitution des Wasserstoffs durch Kohlenoxyd oder durch die ihn correspondirende Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff, welche Hrn. Dr. Hofmann in seinen neuesten Versuchen über Anilin geglückt ist, zu unendlich wichtigeren Aufschlüssen über die Constitution organischer Verbindungen und zu weit interessanteren neuen Körpern führen wird, als diefs durch die Chlorverbindungen des Hrn. Laurent jemals geschehen kann, denn in der organischen Natur giebt es keine Chlorverbindungen, und die Entdeckung des Oxamids oder der Gallussäure, oder selbst der Spaltung der Hippursäure in Glycocole und Benzoësäure, sind in meinen Augen Thatsachen, für welche ich geneigt wäre, alle Entdeckungen des Hrn. Laurent hinzugeben, wenn sie durch einen Tausch dieser Art für die Wissenschaft erworben werden könnten.

Indem Hr. L. sich selbst zu sehr im Auge hat, vergifst er, was der Zweck einer jeden wissenschaftlichen Arbeit seyn mufs. Dieser Zweck ist die Erkenntnifs der Wahrheit und die Zurückweisung des Zweifels.

In seiner Arbeit über das Phenol hat sich Hr. L. mit der täuschendsten Aufrichtigkeit die allergröfste Mühe gegeben, *uns im Zweifel zu lassen*, dafs dieser Körper identisch ist mit der von Runge beschriebenen Karbolsäure, obwohl das Phenol aus dem Steinkohlentheer ganz nach der Vorschrift und mit allen Eigenschaften der Karbolsäure, die Runge beschrieb, von ihm erhalten wurde. Hr. L. überliefs es uns, über diese Identität

zu entscheiden, während es seine Pflicht war, unsere Zweifel, wenn wir Zweifel gehabt hätten, durch seine Bekanntschaft mit diesem Körper, die uns abging, zu beseitigen. Aber die Geschichte der Wissenschaft ist für diese Dinge eine unerbittliche Richterin. Möchte er erwägen, wie gering der Nutzen gewesen ist, den ihm seine seitherige Handlungsweise bei den Chemikern eingebracht hat, und seine Kräfte in einer Richtung verwenden, die seinen ausgezeichneten Talenten und Fähigkeiten angemessen ist, eine Richtung, die er, durch ein wahrhaft krankhaftes Streben nach einem falschen Ruhme verleitet, in leidenschaftlichen Stimmungen von Zeit zu Zeit aus dem Auge verlor. Einige schöne und grofse Arbeiten, die ihm so leicht fallen, werden alle seine Verirrungen vergessen machen, indem die Erinnerung daran bei den Chemikern neben dem Dank und der Anerkennung, die ihm alsdann gebühren, keinen Platz mehr finden werden.

In der Wissenschaft wie im Leben giebt es wieder andere Leute, welche wie die Ritter des Mittelalters die Strafsen belagern und von jedem vorüberziehenden Reisenden einen Zoll verlangen, die uns zumuthen uns gutmüthig plündern und berauben zu lassen. Aber wahrlich, sie sind auch in Frankreich erkannt und ihr Werth ist schon lange gewogen. Der erste und gröfste Ruhm eines Mannes besteht in seiner Wahrhaftigkeit und Gewissenhaftigkeit, gegen diese gehalten, verschwinden alle wissenschaftlichen Verdienste. Mit aller Anstrengung ist es den Herren L. und G. nicht gelungen, mich einer falschen Thatsache, einer Thatsache, welche jemals ein wirklicher Gegenstand meiner Untersuchung gewesen ist, zu überführen und der Academie in Paris darzuthun, dafs ich vor 19 Jahren andere Ansichten hafte, wie jetzt, dazu bedarf es so vieler Anstrengungen nicht.

Wer mit einiger Aufmerksamkeit die Angaben dieser Herren betrachtet, wird sogleich einsehen, dafs die gröfste Anzahl derselben, die sie mir entgegensetzen, Resultate fremder Arbeiten sind, und von denen, die sie ihr Eigenthum nennen dürfen,

werden sie in ihren nächsten Abhandlungen selbst zeigen, dafs sie kein Vertrauen verdienten; ihre Irrthümer werden durch neue Thatsachen, die uns in Verwunderung und Erstaunen setzen, der Vergessenheit überantwortet werden.

Ad 8) Was den neuen Cyanäther betrifft, von dem wir, Hr. Wöhler und ich, nichts anderes sagten, als dafs er *seiner Formel nach die Elemente von 1 At. Cyansäurehydrat und 1 At. Alkohol enthält*, so lassen wohl die Versuche des Hrn. Wurtz keinen Zweifel zu, dafs wir auch in dieser Analyse uns keines Fehlers schuldig gemacht haben. Das von diesem geschickten Chemiker entdeckte Verhalten des Chlorcyans zu Alkohol hat dazu beigetragen, unsere Ungewifsheit über die Identität des Urethans und Urethylans mit unseren durch Einleiten von Cyansäurehydrat in Alkohol, Aether und Holzalkohol erhaltenen neuen Körpern zu beseitigen; man wird aber wohl zugeben können, dafs vor der vollständigen Erklärung der Bildung des Urethans aus reinem Aether und Cyansäurehydrat (eine Untersuchung, der wir unsere vorläufige Notiz voranschickten), ein Behaupten dieser Identität kaum eine Beachtung verdient haben würde, und für uns war diese Untersuchung von um so höherem Interesse, da wir, wie ich beiläufig erwähnen will, gefunden hatten, dafs der sogenannte Cyanursäureäther, welcher bekanntlich eine ganz anomale Zusammensetzung besitzt, durch Behandlung mit Barytwasser oder einer weingeistigen Auflösung von Kali in Alkohol in das Barytsalz oder Kalisalz einer neuen Säure zerfällt, die, in Aequivalenten ausgedrückt, nach der Formel :

$$C_4\ H_3\ N_2\ O_5$$

zusammengesetzt ist, und deren Salze durch Hinzutreten von 3 At. Wasser bei der gelindesten Erwärmung in Kohlensäure, Harnstoff und kohlensaures Alkali zerfallen. Unser neuer Aether oder das Urethan besitzt aber eine solche Zusammensetzung, dafs man denselben als eine basische Verbindung von Aether mit einer

Säure betrachten könnte, welche die Elemente von 2 At. Kohlensäure und 1 At. Harnstoff enthält :

$$C_4\ H_3\ N_2\ O_5 + HO.$$

Der sogenannte Cyanursäureäther (der von Prof. Wöhler und mir entdeckte krystallisirbare Körper, welcher beim Einleiten des Dampfes von Cyansäurehydrat in Aether und Alkohol in gröfster Menge entsteht) ist nach der Formel : $C_6\ H_8\ N_2\ O_6$ zusammengesetzt, er enthält die Elemente der obigen Säure und die des Aethers :

$$\underbrace{C_4\ N_2\ H_3\ O_5}_{\text{Säure.}} + \underbrace{C_4\ H_5\ O}_{\text{Aether.}} = C_8\ H_8\ N_2\ O_6.$$

Der zweite Körper oder das Urethan, der sich neben diesem bildet, enthält die Elemente der nämlichen Säure, sowie die des Alkohols und Aethers :

$$\begin{aligned} C_4\ N_2\ H_3\ O_5 &= \text{Säure},\\ C_4\ \ \ H_5\ O &= \text{Aether},\\ C_4\ \ \ H_6\ O_2 &= \text{Alkohol},\\ \hline C_{12}N_2\ H_{14}O_8 &= 2\ C_6\ N\ H_7\ O_4. \end{aligned}$$

Ad 9) Die letzte Schlufsfolgerung der Herren G. und L. ist bewundernswürdig in ihrer Gröfse und Einfachheit. Obwohl sie keine einzige derjenigen Verbindungen untersucht haben, die ich als Mellonverbindungen bezeichnete, nachdem sie sogar nachgewiesen haben, dafs durch Einwirkung von Kalium auf den gelben Rückstand von der Destillation des Chlorcyanammoniaks die Kaliumverbindung eines Körpers entsteht, welcher, wie das einzige Mellon, was überhaupt existirt, auf 4 Aeq. Stickstoff 6 Aeq. Kohlenstoff enthält, erklären sie, dafs meine Theorie der Mellonverbindungen vollkommen falsch sey; sie behaupten, dafs ihre vier Propositionen durch die von ihnen verbesserten Thatsachen bestätigt seyen; *es sey also bestätigt, dafs in einer von ihnen geschriebenen Formel die Summe der Atome des*

Wasserstoffs und Stickstoffs theilbar seyn müfste durch die Zahl zwei!!!

Schwerlich ist jemals in der Geschichte der Academie in Paris der Fall einer offneren Verhöhnuug des gesunden Menschenverstandes vorgekommen; ich kann, indem ich schliefse, einen Satz in den Compt. rend. p. 459 nicht übergehen, den ich, aus Furcht den Sinn zu ändern, nicht zu übersetzen wage:

Voici un autre fait, que nous livrons à l'appréciation des chimistes. Lorsqu'on ajoute un acide à un mellonure, il se produit un précipité blanc que M. Liebig a longuement décrit, il y a quelque temps, sous le nom d'acide hydromellonique. L'un de nous, en opérant sur ce produit, s'était aperçu qu'il retenait de très-grandes quantités de potasse et il fit part de ce fait au neveu de M. Liebig, M. Hofmann. Nous ignorons, si notre lettre a été communiquée à M. Liebig, nous voulons même croire que cette communication n'a pas éte faite; mais depuis que nous avons signalé la présence de la potasse dans l'acide hydromellonique, M. Liebig a brusquement changé d'opinion. Le pendant de l'acide hydrocyanique, ou l'acide hydromellonique, n'existe plus, d'après lui; *le corps qu'il a analysé* et décrit sous ce nom n'est plus maintenant qu'un mellonure acide de potassium, laissant par la calcination 17 pour 100 de cyanure de ce metal. M. Liebig s'appuie sur ce fait pour nous accuser de mauvaise foi, en prétendant que nous n'avons jamais fait les expériences, que nous avons communiquées à l'Académie.

Ich bemerke hierzu folgendes. Hr. Dr. Hofmann, der beiläufig bemerkt nicht ein Neffe von mir, überhaupt nicht mir verwandt ist, ist seit April 1845 als Lehrer an der Universität Bonn aufgetreten, seit October desselben Jahres aber in London, wo er an der Spitze eines der schönsten und nützlichsten Lehrinstitute des Landes wirkt.

Am 23. September 1845 haben die Herren L. und G. der königlichen Academie eine Analyse der Mellonwasserstoffsäure mitgetheilt, worin weder von einem grofsen Kaligehalte, noch überhaupt von einem Kaligehalte dieser Säure die Rede ist. Die Hauptfrage, um die es sich handelt ist, ob Hr. Laurent den in seinem Briefe an Hrn. Dr. Hofmann erwähnten »sehr grofsen« (très grande) Kaligehalt vor oder nach dem September 1845 entdeckt hat.

War ihm dieser Gehalt vor dem 28. September bekannt, so bin ich über das, was Hr. Laurent bonne oder mauvaise foi nennt, im Zweifel.

So weit ich verstehe, heifst bei ihnen bonne foi, wenn man in der Analyse einer Säure einen sehr grofsen (très grande) Kaligehalt entdeckt, diesen Kaligehalt verschweigt und die Wissenschaft mit einer falschen Formel bereichert? Jedenfalls ist zu bedauern, dafs Hr. L. vergessen hat, uns mit dem Datum seines Briefes an Hrn. Hofmann bekannt zu machen. War derselbe nach Bonn adressirt, so scheint, nach deutschen Begriffen, sein Verfahren ein Beweis von mauvaise foi zu seyn, insofern er sich gestattete, in der Academie den Kaligehalt zu ignoriren; theilte hingegen Hr. L. diese Thatsache Hrn. Hofmann in London mit, so hat es letzterer höchstwahrscheinlich nicht der Mühe werth gehalten, mich von dieser Thatsache zu unterrichten, da er selbst, Hr. Dr. Hofmann, mit Hrn. Dr. Bensch den Kaligehalt der Mellonwasserstoffsäure 9 Monate vorher auf meine Veranlassung und als mein Assistent in meinem Laboratorium bestimmte.

In meiner Abhandlung über die Mellonverbindungen findet sich*) folgendes über die Mellonwasserstoffsäure angeführt: *»Auch die dem Anschein nach reinste Mellonwasserstoffsäure »hinterläfst, an der Luft geglüht, eine Spur Cyankalium oder*

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. L S. 359.

„*cyansaures Kali*.“ Ich habe gerade dieses Kaligehaltes wegen *diese Säure nicht analysirt* und nirgends eine Formel davon gegeben, wie diese beiden Herren die Academie glauben machen wollen.

Was das saure Mellonkalium betrifft, von dem diese Herren behaupten, dafs es ihnen schon bekannt sey, so ist diese Verbindung erst seit dem 30. Januar d. J. Hrn. L., dem ich sie mittheilte, bekannt geworden, und zur ferneren Beurtheilung seiner mir oben gemachten Vorwürfe, füge ich die folgende Stelle eines Schreibens des Hrn. Laurent an mich ohne Datum bei, nach dem Poststempel ist es am 11. Februar in Paris auf die Post gegeben :

„Il faut que je me sois bien mal expliqué, si vous avez pû „croire que je voulais réclamer la découverte de la présence „de la potasse dans l'acide hydromellonique.“

Ueber die Zersetzbarkeit des Schwefelcyanbleis und Kupfers durch Schwefelwasserstoff;

von *Alex. J. Jamison.*

Die Zerlegbarkeit des Schwefelcyanbleis und Kupfers durch Schwefelwasserstoff ist in der neueren Zeit durch Angaben von Dr. Völkel*), mit welchen er einige theoretische Gesichtspunkte zu stützen versuchte, in Zweifel gezogen worden, und es ist diefs Veranlassung zu den nachstehenden Versuchen gewesen.

*) Poggend. Annal. Bd. LXV p. 312.

Die Frage über die Zersetzbarkeit der genannten Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoff, reducirt sich auf folgende:

„Kann eins dieser Schwefelcyanmetalle vollständig durch Schwefelwasserstoff in ein correspondirendes Schwefelmetall, das Schwefelcyanblei in Schwefelblei, das Schwefelcyankupfer in Schwefelkupfer übergeführt werden?“

Zur Entscheidung derselben habe ich frisch gefälltes, feuchtes, reines Schwefelcyankupfer in Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoffsäure so lange durchgeleitet, bis die Flüssigkeit damit gesättigt war. Diese Verbindung ändert mit Schwefelwasserstoff in Berührung sogleich ihre weifse Farbe in Braun um. Wenn der braune Niederschlag in der Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen worden war, so war mehrentheils, wie die folgenden Analysen ergeben, die Zersetzung ganz vollständig. Wird das darüberstehende Wasser einmal gewechselt und auf's Neue mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt, so ist man der vollständigen Zersetzung ganz sicher. Zur Bestimmung des Kupfer- und Schwefelgehaltes, wurde das Schwefelkupfer mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen und das erhaltene Kupferoxyd gewogen, das Filtrat durch Chlorbarium gefällt und aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt die Menge des Schwefels berechnet.

1,099 Grm. des getrockneten Kupferniederschlags gaben 1,097 Grm. Kupferoxyd; entsprechend 79,68 pC. Kupfer.

2,55 Grm. des getrockneten Kupferniederschlags lieferten 2,548 Grm. Kupferoxyd; entsprechend 79,763 pC. Kupferoxyd.

3,083 Grm. lieferten zuletzt 4,53 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 20,27 pC. Schwefel.

Der Niederschlag bestand hiernach aus:

	I.	II.	Die Zusammensetzung des Kupfersulfürs ist:
Kupfer	79,68	79,763	79,762
Schwefel	20,27	20,270	20,238
	99,95	100,033	100,000.

Der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Schwefelcyanblei, welches frisch gefällt in Wasser zertheilt worden war, ganz auf dieselbe Weise erhaltene schwarze Niederschlag lieferte nach dem Trocknen der Analyse unterworfen :

I. 1,183 Grm. gaben 1,501 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.
II. 1,076 „ „ 1,04 „ „ Baryt.

Hieraus ergiebt sich für seine Zusammensetzung :

		Das Schwefelblei besteht aus :
Schwefel	86,64	86,576
Blei	13,33	13,425
	99,97	100,000.

Diese Analysen lassen keinen Zweifel zu, dafs die genannten Schwefelcyanmetalle durch Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt, d. h. in Schwefelmetalle übergeführt werden.

Darstellung der Harnsäure aus Guano;

von Dr. *A. Bensch.*

Der Guano wird mit Pottasche, gelöschtem Kalk und einer hinreichenden Menge Wasser mehrere Stunden lang stark gekocht, die Lauge durch einen Spitzbeutel vom Rückstande getrennt, so weit eingedampft, dafs sie zu einem dicken Brei gesteht, noch heifs auf ein Leintuch geworfen und geprefst. Die geprefste Masse wird in Wasser vertheilt, mit roher Salzsäure zersetzt, die gefärbte rohe Harnsäure mit Wasser ausgewaschen. Die gewaschene Harnsäure wird in verdünnter Aetzkalilauge gelöst, so weit eingedampft, bis die kochende Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht, noch heifs in einen Prefsbeutel gethan und stark ausgeprefst. Das geprefste harnsaure Kali wird

mit seinem doppelten Volumen Wasser unter beständigem Umrühren gekocht, schnell gepreſst und dieſs drei- bis viermal wiederholt; die Masse quillt dabei sehr auf, weſshalb ein beständiges Rühren, um ein Anbrennen zu verhüten, nothwendig ist. Sollte eine Probe in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt nicht völlig farblose Harnsäure liefern, so löse man das harnsaure Kali nochmals völlig in Kalilauge und verfahre wie oben.

Das völlig weiſse harnsaure Kali wird zuletzt in heiſsem Wasser, dem man etwas Kalilauge zugesetzt hat, gelöst; die klare heiſse Lösung in Salzsäure gegossen, liefert farblose Harnsäure.

Die Mutterlaugen dampft man ein, verfährt mit ihnen wie oben, indem man die reineren Laugen zum Auflösen des Kalisalzes aus den unreineren benutzt.

Aus 100 Pfund Guano erhielt ich auf diese Weise $2\frac{1}{4}$ Pfund reine Harnsäure.

Reinigung der Hippursäure;

von *Demselben.*

Frischer Pferdeharn, am besten Morgenharn, wird bis auf $\frac{1}{8}$ seines Volumens im Wasserbade eingedampft, kalt mit Salzsäure gefällt, die Hippursäure auf einem Colatorium gesammelt, stark ausgepreſst, mit ihrem zehnfachen Gewichte kochenden Wassers und einem Ueberschuſs von Kalkmilch versetzt. Man colirt, preſst ab und versetzt die Flüssigkeit so lange mit Alaunauflösung, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, dann läſst man bis auf 40° C. erkalten und fügt so lange doppelt kohlensaures Natron in Auflösung hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, colirt, preſst und fällt die klare Flüssigkeit mit

Salzsäure. Die gefällte Hippursäure, nachdem sie ausgewaschen und ausgepreſst, löst man in kochendem Wasser, setzt auf je 1 Pfund feuchter Hippursäure 2 Loth Blutkohle hinzu, filtrirt die kochende Flüssigkeit durch Papier und erhält vollkommen farblose Säure.

Die entstehenden Niederschläge lassen sich durch Leinwand leicht von der Flüssigkeit trennen, gehen beim Pressen nicht durch die Leinwand, weſshalb die Reinigung in einigen Stunden ausgeführt werden kann, wenn man beim Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron die Temperatur von 40° C. nicht übersteigt.

Ausgegeben den 12. Juni 1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LVIII. Bandes drittes Heft.

Ueber eine neue, der Pikrinsäure nahestehende Säure;

von *Rudolph Böttger* und *Heinrich Will.*

Die organische Chemie ist durch die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Materien mit einer Anzahl von stickstoffhaltigen Säuren bereichert worden, die namentlich in der neueren Zeit an theoretischem Interesse gewonnen haben, sofern die noch obschwebende Frage über die Constitution dieser merkwürdigen Säuren, über die Anordnung und Gruppirung ihrer Elemente, von mehreren Chemikern der gegenwärtigen Zeit zu einem Gegenstand der Erörterung gemacht wurden.

Die Säure, mit der wir uns in der nachstehenden Abhandlung beschäftigen, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene, sogenannte Gummi- oder Schleimharze (Ammoniac, Asa foetida etc.), sowie auf die wässerigen Extracte von Fernambuk-, Sandel- und Gelbholz. Sie steht ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung nach mit der *Pikrinsäure* in nächster Beziehung, weshalb wir für dieselbe vorläufig den Namen *Styphninsäure* wählen, der ihres adstringirenden, nicht bitteren Geschmacks wegen (von στυφνός, adstringirend), mit der Bezeichnung der *Pikrin*säure parallel geht.

Im Verlaufe mannichfaltiger Versuche zur Auffindung eines Stoffs, der bei verhältnifsmäfsig niedrigem Preise die gröfste Ausbeute

von Pikrinsäure liefern möchte, behandelten wir, aufser solchen Materien (wie Indigo, Salicin u. s. w.), von welchen man weifs, dafs daraus Pikrinsäure entsteht, auch Aloë, flüssigen Storax, Drachenblut, Ammoniak, Stinkasant, Sagapen, Opopanax, Copaivabalsam und verschiedene ätherische Oele mit Salpetersäure.

Es zeigte sich hierbei, dafs von allen dem Versuch unterworfenen Harzen, Balsamen und Oelen, kein einziges zur Gewinnung der Pikrinsäure sich eigne, dafs aber aus mehreren derselben eine der Pikrinsäure analoge, sehr schön krystallisirbare Säure, die Styphninsäure, entstehe. Flüssiger Storax liefert, bei Behandlung mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, eine grofse Menge von Benzoësäure und nur sehr wenig Pikrinsäure; Drachenblut liefert nur Benzoësäure, Asa foetida, Gum. Ammoniacum, Galbanum und Sagapen erzeugen dagegen reichliche Mengen von Styphninsäure, ohne dafs hierbei als festes Product eine andere Säure, wie z. B. Pikrinsäure, Benzoësäure, Oxalsäure, gleichzeitig mit auftritt. Opopanax erzeugt keine Styphninsäure. Wir haben uns ferner überzeugt, dafs nicht blofs aus dem gummiartigen, in Wasser löslichen Bestandtheile dieser sogenannten Schleimharze die neue Säure entsteht, sondern auch aus dem in Wasser unlöslichen Theile derselben, wenn sie für sich mit Salpetersäure behandelt werden. Da nun von allen genannten Stoffen der Stinkasant gewöhnlich am reinsten, wenigstens von fremden, mechanisch eingemengten Stoffen, wie Sand, Holztheilen u. s. w. ziemlich frei im Handel angetroffen wird, derselbe im Preise auch niedriger steht, als die übrigen Gummiharze, so möchte, neben dem Ammoniakgummi, vorzugsweise der Stinkasant das geeignetste Material zur Gewinnung der Styphninsäure abgeben.

Darstellung der Styphninsäure.

In einer sehr geräumigen Porcellanschale übergiefst man 1 Thl. käufliche, in wallnufsgrofse Stücke zerschlagene Asa foe-

tida mit 4 — 6 Thl. möglichst salzsäure- und schwefelsäurefreier Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht (die man von diesem Concentrationsgrade leicht erhält, wenn man das im Handel vorkommende sogenannte Doppeltscheidewasser von 40° Beaumé oder 1,37 specifischem Gewicht, mit seinem gleichen Volum Wasser vermischt), erwärmt nun die Schale auf etwa 70—75° C. und entfernt sie dann sogleich vom Feuer. Es tritt in sehr kurzer Zeit eine heftige Reaction ein, das Harz erweicht nach und nach, zertheilt sich dann und löst sich theilweise in der Säure auf. Auf der Oberfläche der Säure entsteht nun ein dünner, orangegelber Schaum, der sich plötzlich, unter Entweichen von einer reichlichen Menge rother Dämpfe, so sehr vermehrt, dafs die Masse überzusteigen droht, was man aber durch behendes Umrühren mit einem Glasstabe verhindern kann. Das Harz ist, nach Beendigung dieser heftigen Reaction, in eine citrongelbe, schmierige, vogelleimartig zähe Masse verwandelt, die, wenn man sie erkalten läfst und mit Wasser auswäscht, leicht zu einem hellgelben, beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung sich zersetzenden Pulver zerrieben werden kann. Diese zähe Masse erhält man nun mit der sie umgebenden Salpetersäure so lange im Sieden, bis sie vollständig aufgelöst ist, wobei die verdampfende Salpetersäure von Zeit zu Zeit durch neue ersetzt wird. Nach erfolgter vollständiger Auflösung, die gewöhnlich erst nach fünf- bis sechsstündigem, bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,48 — 1,5 specifischem Gewicht aber schon nach zwei- bis dreistündigem Kochen einzutreten pflegt, vermischt man die fast zur Syrupconsistenz verdampfte Masse mit etwas Wasser, wodurch die vorher klar und dunkelrothbraun aussehende Flüssigkeit ihre Farbe sogleich in eine citrongelbe umändert. Scheidet sich, auf diesen Wasserzusatz, ein zartes, gelbliches, *sandig anzufühlendes* Pulver ab, so ist die Oxydation beendet, besitzt die sich ausscheidende Masse indessen eine mehr *flockige*, oder schmierig harzige Beschaffenheit, so wird mit der Oxydation des

Ganzen noch so lange fortgefahren, bis der erstere Fall eintritt. Man dampft nun, um wo möglich alle freie Salpetersäure zu entfernen, das Ganze vorsichtig bis zur starken Syrupconsistenz ein, vermischt den Rückstand mit einer ziemlich grofsen Menge Wassers, erhitzt zum Sieden und setzt so lange kohlensaures Kali hinzu, als noch ein Aufbrausen Statt findet, vermeidet aber einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali, weil durch denselben ein Theil des möglicherweise noch vorhandenen, nicht in Styphninsäure übergegangenen Harzes (was sich gewöhnlich bei dieser Neutralisation der Säure auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt) mit dunkelschwarzbrauner Farbe aufgelöst werden könnte. Nach erfolgter Neutralisation wird durch graues Papier filtrirt, das Filtrat etwas verdampft und der Krystallisation überlassen. Schon nach wenigen Stunden scheidet sich das schwerlösliche Kalisalz in Gestalt einer braunen oder braunrothen Krystallrinde oder in warzenförmig gruppirten feinen Nadeln ab; aus der Mutterlauge gewinnt man durch ferneres Verdampfen noch einen zweiten und dritten Anschufs, bis endlich nur Salpeter und, sofern die angewandte Säure Schwefelsäure enthielt, auch schwefelsaures Kali, niemals aber Kleesalz, aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit anschiefst. Die auf Fliefspapier gelegte, von der anhängenden Mutterlauge möglichst befreite Krystallmasse wird noch ein- bis zweimal, unter Mitanwendung von gereinigter Thierkohle, umkrystallisirt.

Aus dem so bereiteten Kalisalze erhält man, durch Auflösen desselben in möglichst wenig Wasser in der Siedhitze, auf Zusatz von Salpetersäure, die reine Styphninsäure entweder in Gestalt eines gelblich weifsen Pulvers, oder in farrenkrautähnlichen Blättchen, die man nach dem gänzlichen Erkalten der Flüssigkeit auf einem Papierfilter einigemal mit kaltem Wasser aussüfst. Löst man nun die völlig trockne Säure in der Siedhitze in absolutem Alkohol auf, so erhält man, je nach der Concentration des Ganzen, schon nach wenigen Stunden wohl ausgebildete, nicht selten drei bis vier Linien grofse und ziemlich dicke Krystalle von reiner Styphninsäure.

Eigenschaften der Styphninsäure.

Die Styphninsäure krystallisirt, nach einer krystallographischen Bestimmung unseres Freundes Prof. Kopp, in einer Form, deren Habitus ganz an den des natürlichen arsensauren oder phosphorsauren Bleis erinnert; sie scheint ein hexagonales Prisma mit der geraden Endfläche zu seyn, die Combinationskanten durch Pyramidenflächen abgestumpft. Nach den, wegen Mattigkeit der Krystalle indessen nur approximativen Messungen, sind die Winkel des Prismas alle fast genau 120°, so dafs, wenn man statt der bei künstlichen Krystallen seltneren hexagonalen Form annehmen wollte, die Form gehöre dem rhombischen System an und das anscheinend hexagonale Prisma sey ∞ P . ∞ P ∞, sich aus den Messungen nicht herausstellt, welche Flächen dann der einen und welche der anderen angehörten. Die Pyramidenflächen liefsen keine Messung zu.

Die Styphninsäure ist in Wasser *schwerlöslich*; ein Theil derselben bedarf bei 62° C. 88 Thl. Wasser; in Alkohol und Aether ist sie *leichtlöslich*. Sie schmeckt *weder bitter*, noch *sauer*, sondern *etwas adstringirend*; sie färbt, in Alkohol oder Wasser aufgelöst, die Haut dauernd gelb, hat eine blafsgelbe Farbe, knirscht zwischen den Zähnen, röthet, in Wasser oder Alkohol gelöst, Lackmus sehr stark und zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit, unter Austreibung der Kohlensäure. Bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallisirten Masse. Bei etwas stärkerem Schmelzen stöfst sie Dämpfe aus, die sich bei Annäherung eines brennenden Körpers mit Leichtigkeit entzünden; plötzlich erhitzt, verpufft sie ganz schwach, wie locker aufgestreutes Schiefspulver und verbrennt mit heller gelber Flamme, deren Saum meistens orange gefärbt erscheint. Von concentrirter Salpetersäure und Salzsäure wird sie in der Siedhitze nicht

zersetzt; sie löst sich in ersterer leicht, in letzterer minder leicht auf und wird auf Wasserzusatz unverändert in Pulverform wieder gefällt; die concentrirteste Salzsäure damit erhitzt, entwickelt kein Chlor; auch in concentrirter Essigsäure ist sie leichter löslich, als in Wasser. Mit *Königswasser* einige Zeit erhitzt, wird sie gänzlich zerstört, und als festes Zersetzungsproduct tritt lediglich *Oxalsäure* auf. Concentrirte *Schwefelsäure* zerstört sie in der Siedhitze ebenfalls. Ueberstreut man ein trocknes, möglichst oxydfreies Stück Kalium mit gepulverter Styphninsäure und drückt das Ganze schwach mittelst eines Pistills, so entzündet sich die Säure mit Flamme, was bei gleicher Behandlung mit Natrium nicht Statt findet.

Eine concentrirte wässerige Lösung der Säure löst, namentlich in der Siedhitze, metallisches Eisen und Zink mit ziemlicher Leichtigkeit auf; die Lösung erscheint dunkelgrün oder grünlichbraun; es entwickelt sich hierbei etwas Wasserstoffgas, jedoch bei weitem nicht in einer dem gelösten Metall äquivalenten Menge. Kupfer, Silber, Blei, Zinn und Cadmium werden von der Styphninsäure nicht angegriffen. Auch Schwefeleisen löst sich in der Säure beim Erwärmen auf, ohne dafs eine entsprechende Menge Schwefelwasserstoffgas frei würde.

Durch Schwefelwasserstoff wird die freie Styphninsäure nicht zerlegt, erwärmt man aber eine weingeistige Auflösung derselben mit Schwefelammonium, so verändert sich die hellgelbe Farbe derselben sogleich in eine dunkelbraunrothe. Verdampft man diese Flüssigkeit zur Trockne, so erhält man eine schwarze Masse, die neben abgeschiedenem Schwefel eine geringe Menge eines unlöslichen schwarzen, pulverigen Körpers enthält und an Wasser das Ammoniaksalz einer Säure abgiebt, die sich der Styphninsäure und Pikrinsäure analog verhält, von der wir es aber noch unentschieden lassen müssen, welche von beiden sie ist. Die Ausbeute an Säure aus der Asa foetida ist im Ganzen genommen nicht sehr grofs und beträgt circa 3 pC.

Zusammensetzung der Styphninsäure.

Der Kohlen- und Wasserstoffgehalt der Styphninsäure wurde durch Verbrennung mittelst Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd, der Stickstoffgehalt durch Ausmittelung des Verhältnisses von kohlensaurem Gas zu Stickgas bestimmt, welches sie bei der Oxydation mittelst Kupferoxyd liefert.

Die Säure erleidet bei 100° — 150° keinen merklichen Gewichtsverlust.

I. 0,4726 der bei 100° getrockneten Styphninsäure lieferten, durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd, 0,505 Kohlensäure und 0,0677 Wasser.

II. 0,5191, bei 100° getrocknet, gaben 0,5503 Kohlensäure und 0,0803 Wasser.

III. 0,9074, bei 153° getrocknet, gaben 0,9778 Kohlensäure und 0,1139 Wasser.

Nach der sogenannten qualitativen Stickstoffbestimmung erhielten wir 1516 Volume eines Gasgemenges, wovon durch Kalilauge 1204 Vol. absorbirt wurden und 312 Vol. als Stickgas zurückblieben. Dies entspricht fast genau dem Aequivalentverhältnifs von C : N = 4 : 1. Die weiter unten angeführten Stickstoffbestimmungen der Ammoniaksalze der Styphninsäure lassen über die Richtigkeit dieses Verhältnisses keinen Zweifel, sie zeigen aufserdem, dafs in 1 Aeq. der Säure 12 Aeq. Kohlenstoff und 3 Aeq. Stickstoff vorhanden sind.

In 100 Theilen wurde demnach gefunden :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	29,17	28,96	29,33
Wasserstoff	1,57	1,70	1,39
Stickstoff	16,97	„	„

Mit Zugrundelegung des durch Analyse der Salze gefundenen Atomgewichts erhält man für die Säure die Zusammensetzung :

Styphninsäurehydrat = C_{12} H_2 N_3 O_{15} + HO.

			berechnet
12	Aeq. Kohlenstoff	900,0	29,4
3	„ Wasserstoff	37,5	1,2
3	„ Stickstoff	527,4	17,2
16	„ Sauerstoff	1600,0	52,2
		3064,9	100,00.

Wasserfreie Styphninsäure.

			berechnet in 100 Thl.
12	Aeq. Kohlenstoff	900,0	30,48
2	„ Wasserstoff	25,0	0,84
3	„ Stickstoff	527,4	17,86
15	„ Sauerstoff	1500,0	50,32
		2952,4	100,00.

Die Styphninsäure enthält demnach 2 Aeq. Sauerstoff mehr als die Pikrinsäure; von der Laurent'schen Nitrophenessäure unterscheidet sie sich in ihrer Zusammensetzung durch die Elemente des Stickoxyds, NO_2, welche sie mehr enthält und durch 1 Aeq. Wasserstoff, welches die Nitrophenessäure mehr enthält.

Styphninsäure = C_{12} H_2 N_3 O_{15}, HO
Pikrinsäure = C_{12} H_2 N_3 O_{13}, HO
Nitrophenessäure = C_{12} H_3 N_2 O_{13}, HO.

Styphninsaure Salze.

Die Styphninsäure unterscheidet sich von der Pikrinsäure in ihren Salzen wesentlich durch die Neigung, die sie besitzt, 2 Aeq. Basis zu sättigen, von denen das eine Aequivalent leicht durch das Aequivalent einer anderen Basis ersetzt werden kann, wodurch eine zahlreiche Reihe von Doppelsalzen entsteht. Fast alle diese Salze besitzen in noch höherem Grade, als die pikrinsauren, die Eigenschaft, beim langsamen und allmälig steigenden Erhitzen mit aufserordentlicher Heftigkeit zu explodiren.

I. *Einbasisches styphninsaures Kali.*

Sättigt man die Hälfte einer Auflösung von Styphninsäure mit kohlensaurem Kali und setzt dann die andere Hälfte hinzu, so krystallisirt schon beim Erkalten der gesättigten Auflösung dieses Salz in haarfeinen, hellgelben Nadeln, die sich beim Abgiefsen der darüber stehenden Mutterlauge in einander verfilzen und beim Trocknen auf Papier sehr schnell in ein körniges, sandig anzufühlendes Pulver verwandeln; aus einer mäfsig concentrirten Auflösung schiefst das Salz nach 24 — 48 Stunden in gröfseren festen Krystallen an. Bei 100° verliert es seinen ganzen Gehalt an Krystallwasser; beim stärkeren Erhitzen verliert es zuerst einen Theil seiner Säure und explodirt dann mit grofser Heftigkeit, ähnlich dem folgenden zweibasischen Salze.

I. 1,5400 lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0943 = 6,12 pC. Wasser.

II. 1,4824 verloren 0,0906 = 6,11 pC.

I. 0,525, bei 100° getrocknetes Salz, gaben 0,4855 Kohlensäure und 0,0439 Wasser.

II. 0,9172 gaben 0,8434 Kohlensäure und 0,0677 Wasser.

Diese Analysen wurden mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt, wefshalb bei dem Alkali kein Kohlenstoff als Kohlensäure zurückbleiben konnte. Es gaben ferner :

0,9556 des bei 100° getrockneten Salzes 0,288 schwefelsaures Kali = 16,40 pC.

Diese Resultate führen für das einbasische Kalisalz zur Formel:

				gefunden	
		berechnet		I.	II.
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	25,41	25,22	25,08
2 „	Wasserstoff	25,0	0,71	0,93	0,82
3 „	Stickstoff	527,4	14,88	„	„
15 „	Sauerstoff	1500,0	42,34	„	„
1 „	Kali	590,0	16,66	16,40	„
1 „	Salz bei 100° getr. =	3542,4	100,00		
2 „	Wasser	225,0	5,99	6,12	6,11
1 „	krystallisirtes Salz =	3767,4.			

Das Salz ist demnach = C_{12} H_2 N_3 O_{15}, KO + 2 aq.

Aus der Kohlenstoffbestimmung ergiebt sich mit Sicherheit, dafs das Salz bei 100° kein Wasser zurückhält; 1 Aeq. Wasser in dem getrockneten Salze würde den Kohlenstoff auf 24,6 pC. herabsetzen, während nahezu die oben berechnete Menge erhalten wurde.

II. *Zweibasisches styphninsaures Kali.*

Man erhält dieses Salz durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali, wo es nach gelindem Verdampfen und Erkalten der Lösung in wenig Stunden in Gestalt kleiner, dünner und kurzer orangegelber Nadeln anschiefst, die nicht selten warzenförmig gruppirt von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehend, divergirend sich ausbreiten. Es ist in Wasser ziemlich schwerlöslich, weit löslicher jedoch als das pikrinsaure Kali; in einer Flüssigkeit, die freies Kali oder kohlensaures Kali enthält, ist es fast ganz unlöslich.

Es enthält kein Krystallwasser.

0,2845 des trocknen Salzes gaben 0,1429 schwefelsaures Kali.

Diefs entspricht genau :

		berechnet	gefunden
1 At. Styphninsäure	2952,4	71,45	„
2 „ Kali	1180,0	28,55	28,60
1 „ zweibasisches Salz =	4132,4	100,00	

= C_{12} H_2 N_3 O_{15} + 2 KO.

III. *Zweibasisches styphninsaures Natron.*

Dieses Salz ist leichtlöslich in Wasser, schiefst in kleinen hellgelben Nadeln, bisweilen auch in kugelförmig gruppirten harten Warzen an und explodirt beim langsamen Erhitzen sehr heftig. Es verliert bei 100° seinen ganzen Krystallwassergehalt.

1,1498 verloren bei 100° 0,1504 = 13,08 pC. Wasser.

0,502 des trocknen Salzes gaben 0,2375 schwefelsaures Natron = 20,71 pC. Natron. Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
1	Aeq.	Styphninsäure	2952,4	79,07	„
2	„	Natron	781,8	20,93	20,71
1	„	getrocknetes Salz =	3734,2	100,00	
5	„	Wasser	562,5	13,32	13,08
1	„	krystallisirtes Salz =	4296,7		

= C_{12} H_2 N_3 O_{15}, 2 NaO + 5 aq.

Ein dem einbasischen styphninsauren Kali entsprechendes Natronsalz scheint nicht zu existiren, wenigstens konnten wir es nicht krystallisirt erhalten.

IV. *Einbasisches styphninsaures Ammoniak.*

Man erhält es auf dieselbe Weise wie das entsprechende Kalisalz. Es krystallisirt aus einer mäfsig concentrirten Lösung in grofsen, zolllangen, hellgelben, plattgedrückten Nadeln, aus einer sehr concentrirten Lösung dagegen in haarfeinen, verfilzten Nadeln, ähnlich dem Kalisalze. Es verpufft sehr schwach beim Erhitzen, wie auch das folgende Salz.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,7364 krystallisirtes Salz verloren bei 100° 0,0487 Wasser = 6,61 pC.

II. 0,7762 verloren 0,0536 = 6,90 pC.

III. 0,4903 „ 0,033 = 6,77 „

I. 0,6786 des bei 100° getrockneten Salzes gaben, durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,6949 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

II. 0,6791 gaben 0,6783 Kohlensäure und 0,1424 Wasser.

Die Stickstoffbestimmung ergab durch Verbrennen des Salzes mit Kupferoxyd 2463 Maafse eines Gasgemenges, von welchem 632 Maafse durch Kalilauge nicht absorbirt wurden. Diefs entspricht dem Aequivalentenverhältnifs von C : N = 3 : 1.

Hieraus berechnet sich nun als Zusammensetzung des Salzes:

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	27,46	27,80	27,35
6 „	Wasserstoff	75,0	2,29	2,41	2,32
4 „	Stickstoff	703,2	21,45	21,72	21,31
16 „	Sauerstoff	1600,0	48,80	48,07	49,02
1 „	trockn. Salz =	3278,2	100,00	100,00	100,00
2 „	Wasser =	225,0	6,4	6,61	6,77 6,90
1 „	kryst. Salz =	3503,2			

$= C_{12} H_2 N_3 O_{15}, N H_4 O + 2$ aq.

Aus der Stickstoffbestimmung dieses, sowie des folgenden Salzes, ergiebt sich mit völliger Bestimmtheit, dafs in dem Aequivalent der Säure 12 Aeq. Kohlenstoff vorhanden sind.

V. *Zweibasisches styphninsaures Ammoniak.*

Dieses Salz ist leichter löslich in Wasser, als das vorhergehende; es krystallisirt in orangefarbenen, ziemlich grofsen Nadeln. Es enthält, analog dem entsprechenden Kalisalz, kein Krystallwasser.

I. 0,239 des Salzes gaben 0,2207 Kohlensäure und 0,076 Wasser.

II. 0,7575 gaben 0,7163 Kohlensäure und 0,2189 Wasser.

Die Verbrennung des Salzes mittelst Kupferoxyd lieferte ferner 1811 Maafse eines Gasgemenges, wovon 541 Maafse durch Kalilauge nicht verschluckt wurden.

Das Volumverhältnifs der erhaltenen Kohlensäure und des Stickgases ist demnach genau wie 2,35 : 1 und das einfachste Aequivalentverhältnifs des Kohlenstoffs zum Stickstoff also wie 12 : 5. Man weifs, dafs bei dieser Methode der Stickstoffbestimmung das Volum des Stickgases immer etwas gröfser ausfällt, als die Theorie es verlangt.

Hieraus berechnet sich für die Zusammensetzung des Salzes:

			berechnet	gefunden	
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	25,77	25,19	25,77
9 „	Wasserstoff	112,5	3,22	3,53	3,21
5 „	Stickstoff	879,1	25,17	24,61	25,17
16 „	Sauerstoff	1600,0	45,82	46,66	45,85
1 „	krystall. Salz =	3491,6	100,00	100,00	100,00.

Die Formel dieses Salzes ist demnach:

$$C_{12}\ H_9\ N_5\ O_{15} + 2\ N\ H_3 \left\{ \begin{matrix} \\ HO. \end{matrix} \right.$$

Merkwürdiger Weise ist in diesem Salz das zweite Aequivalent der Base nicht in der Form von Ammoniumoxyd, sondern von Ammoniak vorhanden. Die mit aller Sorgfalt ausgeführte Analyse (II) läfst hierüber keinen Zweifel. Ein Atom Wasser mehr in dem Salze erniedrigt den Kohlenstoff auf 24,97 pC. und erhöht den Wasserstoff auf 3,47 pC.

VI. *Styphninsaurer Baryt.*

Man erhält ihn durch Zerlegung des kohlensauren Baryts mittelst Styphninsäure. Er ist, nächst der Bleiverbindung, das schwerlöslichste styphninsaure Salz und krystallisirt in ganz kurzen, feinen orangegelben Nadeln, die beim langsamen Erhitzen äufserst heftig explodiren. Er verliert bei 100° nur 2 At. Wasser; zwei weitere Atome bleiben bei dieser Temperatur in dem Salze zurück.

I. 0,6958 lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0297 Wasser = 4,27 pC.

II. 0,4901 verloren 0,0191 = 3,90 pC.

I. 0,3152 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1805 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht:

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Styphninsäure	2952,4	62,42	62,41
2 „	Wasser	225,0		
2 „	Baryt	1913,6	37,58	37,59
1 „	Salz bei 100°	= 5091,0	100,00	100,00
2 „	Wasser	= 225,0	4,23	4,27 3,90
1 „	krystallisirtes Salz	= 5316,0		

$= C_{12} H_2 N_3 O_{15} + 2 BaO + 2 HO + 2 aq.$

Wir haben nicht untersucht, bei welcher Temperatur das Barytsalz seinen ganzen Wassergehalt verliert.

VII. *Styphninsaurer Strontian.*

Der styphninsaure Strontian ist weit leichter löslich in Wasser, als das vorhergehende Salz; er krystallisirt mit grofser Leichtigkeit aus einer mäfsig concentrirten Lösung in sehr grofsen, oft zwei Zoll im Durchmesser haltenden Warzen, die aus einzelnen, äufserst dünnen, langen, hellgelben Nadeln bestehen, welche aus einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte nach allen Richtungen auslaufen. Er enthält, wie das Barytsalz, 4 At. Wasser, von welchen aber 3 At. bei 100° weggehen.

0,8175 lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0574 Wasser = 7,02 pC.

0,7601 des getrockneten Salzes lieferten 0,3977 schwefelsauren Strontian.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Styphninsäure	2952,4	60,31	60,52
1 „	Wasser	112,5		
2 „	Strontian	1294,0	29,69	29,48
1 „	Salz bei 100°	= 4358,9	100,00	100,00
3 „	Wasser	= 337,5	7,18	7,02
1 „	krystallisirtes Salz	= 4669,4		

$= C_{12} H_2 N_3 O_{15}, 2 SrO + HO + 3 aq.$

VIII. *Styphninsaurer Kalk.*

Der styphninsaure Kalk ist leicht auflöslich in Wasser; er krystallisirt in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln und enthält 7 At. Wasser, von denen er 4 Atome bei 100° verliert.

0,7981 lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0816 Wasser = 10,22 pC.

0,356 des bei 100° getrockneten Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,2912 Kohlensäure und 0,057 Wasser.

0,3605 desselben Salzes lieferten 0,1530 schwefelsauren Kalk

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
12	Aeq.	Kohlenstoff	900,0	22,5	22,31
5	„	Wasserstoff	62,5	1,5	1,77
3	„	Stickstoff	527,4	„	„
18	„	Sauerstoff	1800,0	„	„
2	„	Kalk	700,0	17,5	17,61
1	„	Salz bei 100° =	3989,9		
4	„	Wasser	450,0	10,14	10,22.

Die Formel des styphninsauren Kalks ist demnach :

$= C_{12} H_2 N_3 O_{15} + 2 CaO + 3 HO + 4 aq.$

IX. *Styphninsaure Bittererde.*

Dieses Salz ist äufserst leichtlöslich und schwierig in Krystallen zu gewinnen, über Schwefelsäure oder Aetzkalk gestellt, schiefst es unter günstigen Umständen bisweilen in hellgelben Warzen an, gewöhnlich aber schrumpft das Ganze zuletzt zu einer gelben Masse zusammen. Es zersetzt sich, langsam erhitzt, unter heftigem Knall.

Das krystallisirte Salz verliert bei 100° 9,1 pC. Wasser.

X. *Styphninsaures Zinkoxyd.*

Man gewinnt es durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd in Styphninsäure. Es ist von allen Salzen dieser Säure

das leichtlöslichste und sehr hygroscopisch. Die concentrirte Lösung krystallisirt über Schwefelsäure nur sehr schwierig in warzenförmig gruppirten Nadeln, die an der Luft bald feucht werden. Es explodirt beim Erhitzen nur ganz schwach, indem es zuvor in seinem Krystallwasser schmilzt.

1,0379 krystallisirtes Salz verloren 0,0393 Wasser bei 100° = 3,78.

0,9815 des getrockneten Salzes gaben 0,278 Zinkoxyd = 28,32.

Das einfachste Verhältnifs, welches diesen Zahlen entspricht, drückt die Formel : $2\ C_{12}\ H_2\ N_2\ O_{15},\ \left.\begin{matrix}5\ ZnO\\5\ HO\end{matrix}\right\} + 3$ aq. aus, sie verlangt 3,6 pC. Krystallwasser und 28,15 Zinkoxyd.

XI. *Styphninsaures Manganoxydul.*

Man erhält dieses sehr schöne Salz leicht durch Zerlegung des styphninsauren Baryts mittelst schwefelsaurem Manganoxydul. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schiefst aber in concentrirter Lösung über Schwefelsäure in grofsen, oft zolllangen und ¼ Zoll breiten, dicken, hellgelben rhombischen Tafeln des ein- und eingliedrigen Systems an. Beim Erhitzen wird das Salz roth, zerfliefst im Krystallwasser und brennt dann ziemlich ruhig, ähnlich locker aufgestreutem Schiefspulver ab.

Dieses Salz ist einbasisch und enthält 12 At. Wasser, von denen es 10 At. bei 100° verliert.

1,0707 des schön krystallisirten Salzes verloren 0,2461 Wasser = 22,98 pC.

0,8246 des getrockneten Salzes gaben 0,109 Manganoxyd-oxydul = 12,29 pC. Oxydul.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Styphninsäure	2952,4	87,69	87,71
2 „	Wasser	225,0		
1 „	Manganoxydul	446,0	12,31	12,29
1 „	Salz bei 100°	3623,4	100,00	100,00
10 „	Wasser	1125,5	23,68	22,98

1 „ krystallisirtes Salz = 4748,4

= C_{12} H_2 N_3 O_{15}, MnO + 2 HO + 10 aq.

Der gefundene Wassergehalt stimmt zwar nicht ganz genau mit der Theorie; das Schmelzen des Salzes und die auf eine geringe Veränderung deutende Röthung dabei, erklären indessen wohl diesen 0,6 pC. betragenden Verlust.

XII. *Styphninsaures Eisenoxydul.*

Man erhält es durch Zerlegung der Barytverbindung mit schwefelsaurem Eisenoxydul. Es ist leicht löslich, schwierig krystallisirbar in schwarzgrünen undeutlichen Krystallen, die sich sehr leicht höher oxydiren. Wir haben sie nicht näher untersucht.

XIII. *Styphninsaures Kobaltoxydul.*

Dieses Salz ist ebenfalls leichtlöslich und schiefst in hellbräunlich gefärbten, warzenförmig gruppirten, 1 — 2 Linien langen Nadeln an. Es explodirt sehr heftig.

0,4511 des krystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,0419 Wasser = 9,28 pC.

0,4092 lieferten 0,069 metallisches Kobalt.

Diefs entspricht:

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Styphninsäure	2952,4	77,81	78,56
3 „	Wasser	337,5		
2 „	Kobaltoxydul	938,0	22,19	21,44
1 „	Salz bei 100° =	4227,9	100,00	100,00
4 „	Wasser =	450,0	9,62	9,28

1 „ krystallisirtes Salz = 4677,9

= C_{12} H_2 N_3 O_{18}, 2 CoO + 3 HO + 4 aq.

Das *Nickeloxydulsalz* ist leichtlöslich, schwierig in hellgelben Nadeln krystallisirbar. Es explodirt beim Erhitzen mit grofser Heftigkeit.

Das *Cadmiumoxydsalz* ist zerfliefslich und explodirt schwach beim Erhitzen.

XIV. *Styphninsaures Kupferoxyd.*

Man erhält es durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in Styphninsäure. Die concentrirte, *dunkelbraun* gefärbte Lösung setzt nach einigen Tagen lange, *hellgrüne* Nadeln ab, die 8 At. Wasser enthalten, von welchen 6 At. bei 100° entweichen. Es explodirt beim Erhitzen mit grofser Heftigkeit.

I. 0,2992 verloren 0,0418 Wasser = 13,97 pC.

II. 0,4728 verloren 0,0646 Wasser = 13,66 pC.

I. 0,391 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,315 Kohlensäure und 0,0559 Wasser.

0,2574 gaben 0,0595 Kupferoxyd.

Diefs entspricht:

			berechnet	gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	21,62	21,90
4 „	Wasserstoff	50,0	1,20	1,57
3 „	Stickstoff	527,4	„	„
17 „	Sauerstoff	1700,0	„	„
2 „	Kupferoxyd	991,2	23,78	23,12
1 „	Salz bei 100°	= 4168,6		
6 „	Wasser	= 675,0	13,93	13,97 13,66
1 „	krystallis. Salz	= 4843,6		

$= C_{15} H_2 N_3 O_{18} + 2 CuO + 2 HO + 6$ aq.

XV. *Styphninsaures Bleioxyd.*

Vermischt man eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit Styphninsäure, so entsteht ein in Wasser fast unlöslicher, hellgelber, flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen

schon durch starken *Druck* heftig explodirt. Ja das Mischen des Bleisalzes mit Kupferoxyd, behufs der Elementaranalyse, bewirkte diese Zersetzung. Das styphninsaure Bleioxyd, in der obigen Weise dargestellt, enthält nach dem Trocknen bei 100° noch 2 At. Wasser; es ist vierbasisch.

1,0315 gaben 0,3905 Kohlensäure und 0,059 Wasser.

0,3442 gaben 0,2981 schwefelsaures Bleioxyd.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
12	Aeq. Kohlenstoff	900,0	10,28	10,32
4	„ Wasserstoff	50,0	0,57	0,63
3	„ Stickstoff	527,4	„	„
17	„ Sauerstoff	1700,0	„	„
4	„ Bleioxyd	5578,0	63,70	63,68
1	„ Bleisalz bei 100° =	8755,4.		

Das Salz hat demnach die Formel :

$$C_{12}\ H_2\ N_3\ O_{15} + \begin{matrix} 4\ PbO \\ 2\ HO. \end{matrix}$$

Es existiren ohne Zweifel noch Verbindungen der Styphninsäure mit Bleioxyd, die einen gröfseren Bleigehalt zeigen, wir haben uns indessen mit der Darstellung derselben nicht weiter beschäftigt.

XVI. *Styphninsaures Silberoxyd.*

Vermischt man eine mäfsig concentrirte, etwa auf 60° C. erwärmte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit styphninsaurem Kali, oder löst man kohlensaures Silberoxyd bei derselben Temperatur in Styphninsäure auf, so schiefst das schwerlösliche Silbersalz sehr bald in voluminösen, oft 2 — 3 Zoll im Durchmesser haltenden, hellgelben Krystallen an, die aus lauter plattgedrückten Nadeln bestehen. Bei sehr langsamer Krystallisation entstehen grofse, *vollkommen wie Palmzweige* aussehende Blätter. Beim Umkrystallisiren darf die Auflösung nicht bis zum Sieden erhitzt

werden, weil sonst eine Zersetzung der Säure, unter Reduction des Oxyds zu Metall, eintritt.

Das bei 100° getrocknete styphninsaure Silberoxyd enthält noch 1 At. Wasser, was auch mit dem pikrinsauren Silberoxyd, nach der Analyse von Dumas und Marchand*), der Fall ist.

Es gaben nämlich :

0,2176 bei 100° getrocknetes Salz 0,120 Kohlensäure und 0,017 Wasser.

0,1987 gaben 0,118 Chlorsilber.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
12	Aeq.	Kohlenstoff	900,0	15,08	15,04
3	»	Wasserstoff	37,5	0,63	0,86
3	»	Stickstoff	527,4	8,83	»
16	»	Sauerstoff	1600,0	26,82	»
2	»	Silberoxyd	2902,0	48,64	48,06
1	»	Silbersalz =	5966,9	100,00.	

Die Formel des styphninsauren Silberoxyds ist demnach :

$$C_{12}\ H_2\ N_3\ O_{15},\ 2\ AgO + HO.$$

XVII. *Styphninsaures Kupferoxydkali.*

Behandelt man kohlensaures Kupferoxyd mit einer gesättigten Lösung von einbasischem styphninsauren Kali, so krystallisirt aus der Flüssigkeit ein Doppelsalz in braunen, gewöhnlich warzenförmig gruppirten harten Nadeln, welches beim Erhitzen sich mit furchtbarem Knall zersetzt. Beim Umkrystallisiren ist die Mitanwendung von Thierkohle zu vermeiden, da diese alles Kupfer aus der Lösung entfernt, während nur einbasisches Kalisalz anschiefst. Das nämliche gilt für die übrigen Doppelsalze.

*) Diese Annal. Bd. XXXIX S. 350 und Bd LII S. 346.

Das styphninsaure Kupferoxydkali enthält 4 At. Wasser, von denen es 3 At. bei 100° verliert.

0,9541 verloren 0,0645 Wasser = 7,20 pC.

0,890 gaben 0,107 Kupferoxyd.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Styphninsäure	2952,4		
1 „	Wasser	112,5	88,07	„
1 „	Kali	590,0		
1 „	Kupferoxyd	495,6	11,93	12,01
1 „	Salz bei 100°	= 4150,5	100,00	
3 „	Wasser	= 337,5	7,51	7,20
1 „	krystallisirtes Salz	= 4488,0.		

Die Formel des Salzes ist demnach :

$$C_{12}\ H_2\ N_3\ O_{15},\ \begin{matrix} KO \\ CuO \end{matrix} + HO + 3\ aq.$$

XVIII. *Styphninsaures Kupferoxydammoniak.*

Man erhält es auf ganz gleiche Weise, wie das vorhergehende, mit dem einbasischen Ammoniaksalz. Es ist ziemlich leichtlöslich und schiefst in kurzen, dicken, braunen Krystallen an, die beim Erhitzen wie Schiefspulver abbrennen.

1,7154 des krystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,265 Wasser = 15,47 pC.

1,450 des trocknen Salzes gaben 0,1792 Kupferoxyd.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Styphninsäure	2952,4		
1 „	Wasser	112,5	87,26	„
1 „	Ammoniumoxyd	325,8		
1 „	Kupferoxyd	495,6	12,74	12,35
1 „	Salz bei 100°	= 3886,3	100,00	
6 „	Wasser	= 675,0	14,80	15,47
1 „	krystallisirtes Salz	= 4561,3.		

Die Formel dieses Doppelsalzes wäre demnach :

$$C_{12}\ H_2\ N_3\ O_{15},\ N\ H_4\ O \left| \begin{matrix} \\ CuO \end{matrix} \right. + HO + 6\ aq.$$

Löst man styphninsaures Kupferoxyd in der Wärme in ätzendem Ammoniak auf, so erhält man eine schön *grüne* Flüssigkeit, aus der sich beim ruhigen Erkalten oft zwei Zoll lange, haarfeine, bei reflectirtem Lichte *bräunlich violett* aussehende Nadeln ausscheiden, die wahrscheinlich eine noch basischere Verbindung sind, als die vorhergehende. Dieses Salz zersetzt sich bei gelindem Erwärmen sehr leicht, selbst schon beim Liegen an der Luft, indem es Ammoniak verliert und in grünes styphninsaures Kupferoxyd übergeht.

XIX. *Styphninsaures Nickeloxydulkali.*

Dieses Salz ist schwerlöslich und schiefst in festen braunen Krystallkrusten an, womit sich sowohl das Niveau der Lösung, wie auch der Boden des Gefäfses überzieht. Es verliert bei 100° kein Wasser, obwohl es, wie aus der Nickeloxydulbestimmung hervorgeht, 3 At. davon enthält. Das Salz explodirt beim Erhitzen unter furchtbarem Knall.

0,631 gaben 0,065 Nickeloxydul.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Styphninsäure	2952,4	»	»
1 »	Kali	590,0	»	»
1 »	Nickeloxydul	469,0	10,78	10,32
3 »	Wasser	337,5	»	»
1 »	krystallisirtes Salz =	4348,9.		

Die Formel wäre demnach :

$$C_{12}\ H_2\ N_3\ O_{15},\ KO \left| \begin{matrix} \\ NiO \end{matrix} \right. + 3\ HO.$$

Das *styphninsaure Nickeloxydulammoniak* bildet sich ebenfalls sehr leicht.

XX. *Styphninsaures Kobaltoxydulkali.*

Es schießt in harten, braunen, warzenförmigen Krystallgruppen an, die bei 100° kein Wasser verlieren. Eine Kobaltbestimmung gab 11,70 Kobaltoxydul. Die Formel: $C_{12} H_2 N_3 C_{15}, \left.\begin{matrix} KO \\ CoO \end{matrix}\right\} + HO$ verlangt 11,37 pC. — Das entsprechende Ammoniaksalz bildet bräunlichgelbe leichte Nadeln.

Uebersichtlich zusammengestellt, erhalten wir für die Styphninsäure und die von uns untersuchten Salze derselben nachstehende Formeln. Wir bezeichnen hierbei die wasserfreie Säure mit $\overline{Sty}$.

Styphninsäure, wasserfrei	$= C_{12} H_2 N_3 O_{15} = \overline{Sty}$.
Styphninsäurehydrat	$= C_{12} H_2 N_3 O_{15}, HO = \overline{Sty}, HO$.
Styphnins. Kali, einbasisch	$= \overline{Sty}, KO + 2$ aq.
» » zweibasisch	$= \overline{Sty}, 2 KO$.
» Natron	$= \overline{Sty}, 2 NaO + 5$ aq.
» Ammoniak, einbasisch	$= \overline{Sty}, N H_4 O + 2$ aq.
» » zweibasisch	$= \overline{Sty}, 2 N H_3 + HO$.
» Baryt	$= \overline{Sty}, 2 BaO + 2 HO + 2$ aq.
» Strontian	$= \overline{Sty}, 2 SrO + HO + 3$ aq.
» Kalk	$= \overline{Sty}, 2 CaO + 3 HO + 4$ aq.
» Zinkoxyd	$= 2 \overline{Sty}, 5 ZnO + 5 HO + 3$aq. (?).
» Manganoxydul	$= \overline{Sty}, MnO + 2 HO + 10$ aq.
» Kobaltoxydul	$= \overline{Sty}, 2 CoO + 3 HO + 4$ aq.
» Kupferoxyd	$= \overline{Sty}, 2 CuO + 2 HO + 6$ aq.
» Bleioxyd	$= \overline{Sty}, 4 PbO + 2 HO$.
» Silberoxyd	$= \overline{Sty}, 2 AgO + HO$.
» Kupferoxydkali	$= \overline{Sty}, \left.\begin{matrix} KO \\ CuO \end{matrix}\right\} + HO + 3$ aq.
» » Ammoniak	$= \overline{Sty}, \left.\begin{matrix} NH_4 O \\ CuO \end{matrix}\right\} + HO + 6$ aq.
» Nickeloxydulkali	$= \overline{Sty}, \left.\begin{matrix} NiO \\ KO \end{matrix}\right\} + 3 HO$.
» Kobaltoxydulkali	$= \overline{Sty}, \left.\begin{matrix} CoO \\ KO \end{matrix}\right\} + HO$.

Was nun die Constitution der Styphninsäure betrifft, so lassen sich, mit Berzelius, Marchand und Laurent, wie für die Pikrinsäure und die übrigen analogen Säuren, mehrere verschiedene Betrachtungsweisen geltend machen.

Nach Berzelius ist die Pikrinsäure eine gepaarte Säure, eine Verbindung eines stickstoffhaltigen organischen Radicals mit Salpetersäure $= 2\,NO_5 + C_{12}\,H_2\,N\,O_8$.

Wollte man die Styphninsäure in derselben Weise sich zusammengesetzt denken, so hätte man ein höheres Oxyd des obigen stickstoffhaltigen Radicals mit Salpetersäure verbunden $= 2\,NO_5 + C_{12}\,H_2\,N\,O_8$.

Nach Marchand ist das Radical der Pikrinsäure ein Kohlenwassorstoff $= C_{12}\,H_4$. Bei Einwirkung von Salpetersäure geben 2 Aeq. der letzteren ein jedes 1 Aeq. Sauerstoff an 1 Aeq. Wasserstoff dieses Radicals ab, die als Wasser austreten, während 2 Aeq. Untersalpetersäure an deren Stelle treten und aufserdem noch 1 Aeq. Salpetersäure aufgenommen wird. Die Formeln der Pikrinsäure und der Styphninsäure gestalten sich nach dieser Betrachtungsweise :

Pikrinsäure: $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_2 \\ 2\,NO_4 \\ NO_5 \end{matrix}\right\}$ Styphninsäure: $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_2 \\ 3\,NO_5 \end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_2 \\ 2\,NO_5 \\ NO_5 \end{matrix}\right\}$

Nach Laurent endlich ist die Pikrinsäure Phenylhydrat, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Untersalpetersäure vertreten sind. Man hätte dann für diese Säuren folgende Formeln :

Phenylhydrat: $C_{12}\,H_5\,O,\,HO$ Pikrinsäure: $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}\,O,\,HO$

Styphninsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_2 \\ 2\,NO_5 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}\,O,\,HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_{12}\,H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}\,O_3,\,HO.$$

Nach der ersteren dieser Formeln wäre die Styphninsäure Phenylhydrat, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Salpetersäure, das dritte durch 1 Aeq. Untersalpetersäure vertreten ist; nach der anderen Formel wäre die Styphninsäure ein höheres, bis jetzt noch unbekanntes Oxyd des Phenyls, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Untersalpetersäure vertreten sind.

Man sieht ein, dafs es sehr leicht wäre, die hypothetischen Vorstellungen über die rationelle Zusammensetzung dieser Klasse von Säuren um eine oder um mehrere zu vermehren, mit fast gleicher Wahrscheinlichkeit für ihre Richtigkeit. So viel scheint festzustehen, dafs die Nitrophenessäure, die Pikrinsäure und die Styphninsäure Glieder aus einer und derselben Reihe sind und dafs wir mit der Kenntnifs der empirischen Formel der Styphninsäure, der Kenntnifs der rationellen Formel der Pikrinsäure um einen Schritt näher gekommen sind. Der Entdeckung der fehlenden Glieder dieser Reihe, sowie einer vergleichenden Untersuchung des Verhaltens dieser Säuren unter reducirenden Einflüssen, die bis jetzt ebenfalls noch fehlt, wird es vorbehalten seyn, zu entscheiden, in welcher Weise die vier Elemente dieser Säuren gruppirt sind.

Wir haben endlich der Beschreibung der Styphninsäure und ihrer Salze noch einige Beobachtungen über die bei ihrer Bildung gleichzeitig auftretenden Producte, sowie einige geschichtliche Notizen hinzuzufügen.

Eingangs dieser Abhandlung haben wir erwähnt, dafs die wässerigen Extracte mehrerer Farbhölzer, namentlich des Fernambuk-, Sandel- und Gelbholzes, durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure, Styphninsäure liefern. Von diesen giebt das erstgenannte, das Fernambukholzextract, wie es im Handel vor-

kommt, die *gröfste* Ausbeute, nämlich über 18½ pC. Zu dem Ende überschüttet man etwa ¼ Pfund des festen Extracts in einer geräumigen Porcellanschale mit dem vier- bis sechsfachen Gewichte *concentrirter* Salpetersäure von 1,37 (sogenanntem Doppeltscheidewasser), erwärmt das Ganze bis etwa auf 40° C., nimmt dann die Schale vom Feuer und wartet ruhig die erste äufserst stürmische Einwirkung der Säure ab. Sobald die Entwickelung der salpetrigsauren Dämpfe nachgelassen und das Extract vollkommen in eine dunkel rothbraune Flüssigkeit umgewandelt ist, setzt man die Schale wieder auf's Feuer und oxydirt, unter bisweiliger Ergänzung der Salpetersäure, bis bei weiterer Abdampfung und Zusatz von Wasser die gebildete Sty in Gestalt eines weifslichgelben, sandigen Pulvers sich auszuscheiden beginnt. Man läfst dann das Ganze völlig erkalten, trennt durch blofses Decantiren die saure Mutterlauge von der auf dem Boden der Schale nunmehr sich abgesetzten Styphninsäure, fährt dann mit dem Oxydiren der Mutterlauge noch so lange fort, als sich Styphninsäure ausscheidet, und verfährt dann ferner ganz so, wie oben weitläufig angegeben ist.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs die Styphninsäure mit dem von Chevreul*) durch Behandlung des Fernambukextracts mit Salpetersäure erhaltenen sogenannten *künstlichen Bitter* oder künstlichen Gerbstoff identisch ist. Es heifst daselbst S. 158 nach einem Referate Gilbert's:

„*Künstlicher Gerbstoff aus Fernambukextract.* — Ihn hatte Hr. Chevreul bei seiner ersten Arbeit über das Brasilien- und Campecheholz im Jahr 1808 gefunden. Er ist sauer, schmilzt in der Wärme und bildet mit den Basen detonirende Salze, wie Welter's Bitter; er krystallisirt aber nicht, bevor man ihn nicht

*) Gilbert's Annal Bd. XLIV S. 148.

mit Kali behandelt und dieses durch eine schwache Säure wieder fortgenommen hat. Da sich dann die Krystalle mit kleinen, harzähnlichen Körnchen vermengt finden, so schreibt Herr Chevreul einer Beimischung von Harz das ursprüngliche Nichtkrystallisiren zu und auch den Umstand, dafs dieser Körper den Leim stärker fällt, als es das Bitter aus Indig thut. Aber auch krystallisirt zeigt dieses Bitter noch einiges Eigenthümliche, wodurch es sich vom Bitter aus Indig unterscheidet. Chevreul erklärt es für eine Verbindung von Salpetersäure mit einem öligen und harzigen Körper, welcher, an Basen gebunden, detonirende Salze giebt und dessen stärkeres Bestreben nach Festigkeit macht, dafs sie den Leim in gröfserer Menge niederschlägt, als dieses das Bitter aus Indig thut."

Nach Chevreul's Untersuchungen enthalten die genannten Farbhölzer 5 — 9 pC. eines harzigen Stoffs. Die Vermuthung liegt nahe, dafs vorzugsweise aus diesem die Styphninsäure entsteht. — Bereitet man sich einen wässerigen Auszug von Gelbholz, dickt diesen ein und digerirt ihn mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether, so erhält man eine braune Lösung, in der hauptsächlich jener harzige Körper und das sogenannte Morin (der gelbe Farbstoff) Chevreul's enthalten ist. Durch Verdunsten dieser Lösung gewinnt man einen bräunlich gelben, warzenförmig gruppirten, flockigen Rückstand, der mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht drei Stunden gekocht, lediglich Styphninsäure liefert.

Bei Behandlung der erwähnten drei Farbholzextracte mit Salpetersäure entsteht neben Styphninsäure hauptsächlich noch Oxalsäure; Sassafrasholz, gepulverter schwarzer Senf liefern nur Oxalsäure, Weidenrindeextract liefert Pikrinsäure. — Unter den flüchtigen Oxydationsproducten fast aller dieser Stoffe bemerkt man neben den salpetrigsauren Dämpfen eine reichliche Menge von Kohlensäure, Essigsäure und einen entschieden nach Blau-

säure riechenden Stoff. Leitet man die bei der Einwirkung sich entwickelnden Gase in reine Kalilauge, so erhält man eine nach Cyankalium riechende Flüssigkeit, die eine reichliche Menge von salpetrigsaurem, kohlensaurem Kali enthält; Blausäure ist dagegen in dieser Flüssigkeit mittelst Eisenoxyduloxydsalz und Salzsäure nicht nachzuweisen *).

*) Diese Abhandlung war schon dem Druck übergeben, als uns in dem Journ. für pract. Chemie Bd. XXXVII S. 385 Erdmann's zweite Abhandlung über die Euxanthinsäure zukam. Erdmann beschreibt darin als letztes Zersetzungsproduct der Euxanthinsäure durch Salpetersäure eine neue Säure unter dem Namen: *»Oxypikrinsäure,«* welche dieselbe Zusammensetzung, wie die Styphninsäure hat. Wir halten beide Säuren für identisch, obwohl die Beschreibung der Eigenschaften der Oxypikrinsäure von der der Styphninsäure in mehreren Punkten abweicht.

Bestimmung des Schwefels in den Schwefel- und Stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Pflanzen- und Thierorganismus;

von Dr. *E. Rüling.*

Bei den früheren Untersuchungen der allgemeinen organischen Verbindungen, welche aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch noch Stickstoff und Schwefel enthalten, ist die quantitative Bestimmung des letzteren Bestandtheils gewöhnlich ganz vernachlässigt worden. Erst in neuerer Zeit hat besonders Mulder dem Schwefelgehalte dieser Substanzen gröfsere Aufmerksamkeit geschenkt; er glaubt, dafs die kleinen Beimengungen von Schwefel wesentlich sind und eine wichtige Rolle in dem Organismus spielen; nach seinen Versuchen ist die Quantität des darin enthaltenen Schwefels äufserst gering, sie beträgt in den meisten dieser Verbindungen kaum ½ pC. und es sind diese Bestimmungen bisher allgemein als richtig angenommen worden.

Bei mehreren mit diesen sogenannten Proteïnverbindungen auf ihren Schwefelgehalt angestellten qualitativen Untersuchungen bildete sich immer, wenn auch nur geringe Mengen der Substanz in kaustischer Kaliflüssigkeit gelöst mit essigsaurem Bleioxyd versetzt wurden, eine so reichliche Menge von Schwefelblei, dafs man leicht auf die Vermuthung kam, der Schwefelgehalt dieser Substanzen müsse ein gröfserer seyn, als der bisher angegebene, und es schien defshalb eine genauere Ermittelung desselben für die Physiologie von Interesse. Ich habe nun, durch Hrn. Prof. v. Liebig veranlafst, in dem hiesigen Laboratorium diese Verbindungen auf ihren quantitativen Schwefelgehalt nochmals untersucht und erlaube mir, die erhaltenen Resultate hier mitzutheilen.

Unter den vielen Methoden, die ich versuchsweise anwendete, um den Schwefelgehalt in diesen organischen Verbindungen möglichst genau auszumitteln, schien mir die nachstehende die einfachste, und es gelang mit Hülfe derselben, am besten übereinstimmende Resultate zu erzielen, ich habe mich ihrer defshalb immer bei den hier mitgetheilten Bestimmungen bedient.

Vollkommen von Schwefelsäure freies Aetzkali, ungefähr das zwölffache der zu prüfenden Substanz, wurde in einer geräumigen Silberschale mit der vorher fein pulverisirten Substanz geschmolzen und dann mit einer etwa der Hälfte des angewandten Kalis gleichen Gewichtsmenge vollkommen reinen Salpeters vermischt, und so lange erhitzt, bis die geschmolzene Masse vollkommen weifs erschien. Die Masse wurde dann in destillirtem Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und die Schwefelsäure durch ein Barytsalz gefällt.

Bei den untersuchten Substanzen habe ich den Kohlenstoff und Wasserstoff immer bestimmt und mich bei den Verbrennungen des chromsauren Bleioxyds bedient. Die Resultate kamen mit den früher gefundenen vollkommen überein, eine nochmalige Bestimmung des Stickstoffs schien mir daher unnöthig, und ich habe sie nur bei dem Legumin wiederholt, weil ich hier bei der Bestimmung des Kohlenstoffs Resultate erhielt, die nicht mit denen von Mulder und Rochleder erhaltenen, wohl aber mit denen von Dumas und Cahours übereinstimmten.

Bei den Berechnungen ist das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75, das des Stickstoffs = 175,06 angenommen worden. Bei der angegebenen Menge der Substanzen, die zur Verbrennung angewendet wurden, sind die feuerbeständigen Bestandtheile abgerechnet.

Bevor ich die Schwefelmenge in den hier aufgeführten Verbindungen bestimmte, habe ich sie stets auf schwefelsaure Salze geprüft, indem ich die Substanz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirte und dem filtrirten Aufgusse eine Barytlösung

zufügte. Der gröfste Theil der Verbindungen war frei von Schwefelsäure, und nur bei einigen fanden sich höchst geringe Mengen, die immer in Abrechnung gebracht worden sind.

Legumin.

Ueber die Gegenwart des Schwefels im Legumin überhaupt sind die Meinungen getheilt. Scheerer und Rochleder*) geben bei ihren Analysen einen Schwefelgehalt an, dieser wird jedoch von Mulder**) in Abrede gestellt, wenigstens soll nach ihm in dem Legumin der Erbsen und Mandeln kein Schwefel enthalten seyn. Ich habe nun zu wiederholten Malen aus verschiedenen Sorten von Erbsen und Bohnen Legumin dargestellt, es ist mir aber nie geglückt, dasselbe ganz schwefelfrei zu erhalten, selbst nicht, wenn ich es vorher in Ammoniak- oder Kaliflüssigkeit gelöst und durch Essigsäure gefällt hatte, immer wurde die Lösung desselben in Kalilauge bei Zusatz von Bleiessig durch gebildetes Schwefelblei dunkel gefärbt und bei Zusatz einer Säure zu der mit Kali geschmolzenen Substanz wurde darüber gehaltenes Bleipapier stets geschwärzt. Es scheint demnach der Schwefel immer einen wesentlichen Bestandtheil des Legumins auszumachen, und ich habe die Menge desselben in dem Legumin der Erbsen und Bohnen auf die oben angegebene Weise bestimmt.

Das zu diesen Bestimmungen verwendete Legumin wurde, wie folgt, dargestellt:

A) *Legumin aus Erbsen.* — Trockne gelbe Erbsen wurden über Nacht mit lauwarmem destillirtem Wasser digerirt, in einem Steinmörser fein zerrieben, mit Wasser verdünnt und durch ein feines Haarsieb gegossen, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen

*) Annal. der Pharm. Bd. XL S. 8 und Bd. XLVI S. 155.

**) Physiologische Chemie von Mulder, deutsche Ausgabe von Kolbe S. 307.

Ammoniak versetzt, einige Tage an einen kalten Ort gestellt, dann vom Bodensatze abgegossen und das Legumin durch Essigsäure gefällt. Dieses wurde mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen, durch Kochen mit absolutem Weingeist und Aether von den fetten Substanzen befreit und bei 100° getrocknet. Es hinterliefs 1,67 pC. Asche.

I. 2 Grm. Substanz lieferten 0,074 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ „ 0,072 „ „
III. 1 „ „ „ 0,037 „ „

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefel	0,510	0,496	0,510	0,505.

0,436 Grm. Substanz bei 140° getrocknet, gaben 0,809 Kohlensäure und 0,286 Wasser; also in 100 Theilen :

Kohlenstoff 50,60
Wasserstoff 7,29.

Ein Theil frisch gefälltes Legumin wurde in sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, filtrirt, durch Essigsäure gefällt, mit kochendem Alkohol und Aether behandelt, bei 100° getrocknet. Es hinterliefs 0,60 Asche.

I. Aus 2 Grm. Substanz wurden erhalten 0,070 schwefelsaurer Baryt.
II. Aus 3 Grm. Substanz wurden erhalten 0,099 schwefelsaurer Baryt.

Diefs entspricht :

	I.	II.	Mittel.
Schwefel	0,482	0,455	0,468.

I. 0,417 Grm. Substanz gaben 0,775 Kohlensäure und 0,253 Wasser.
II. 0,420 Grm. Substanz gaben 0,778 Kohlensäure und 0,262 Wasser.
III. 0,446 Grm. Substanz gaben, nach der Methode von Varrentrapp und Will, 1,172 Platinsalmiak.

IV. 0,417 Grm. Substanz gaben 1,085 Platinsalmiak.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	50,68	50,51	»	»	50,59
Wasserstoff	6,74	6,93	»	»	6,83
Stickstoff	»	»	16,50	16,58	16,54
Sauerstoff	»	»	»	»	25,57
Schwefel	»	»	»	»	0,47
					100,00.

B) *Legumin aus Bohnen.* — Ebenso wie das aus Erbsen dargestellt, hinterliefs 1,2 pC. feuerbeständige Bestandtheile:

I. 2 Grm. gaben 0,08 schwefelsauren Baryt.

II. 1,5 » » 0,059 » »

III. 1 » » 0,042 » »

Oder in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefel	0,551	0,542	0,579	0,557.

0,390 Grm. Substanz gaben 0,725 Kohlensäure und 0,256 Wasser.

Diefs giebt in Procenten:

Kohlenstoff 50,69

Wasserstoff 7,29.

Dasselbe Legumin in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, durch Essigsäure gefällt u. s. w., hinterliefs 0,5 pC. Asche.

I. 2 Grm. Substanz gaben 0,061 schwefelsauren Baryt.

II. 2 » » » 0,068 » »

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel.
Schwefel	0,420	0,469	0,445.

0,529 Grm. Substanz gaben 0,992 Kohlensäure und 0,335 Wasser; oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff 51,14

Wasserstoff 7,04.

Pflanzenalbumin

A) *aus Erbsen.* — Aus der von dem gefällten Legumin abfiltrirten Flüssigkeit durch Aufkochen erhalten. Es wurde mit kochendem Weingeist und Aether behandelt, bei 100° getrocknet.

0,56 Grm. hinterliefsen 0,005 Grm. Asche, also 0,89 pC.

I. Aus 1,5 Grm. Substanz wurden erhalten 0,085 schwefelsaurer Baryt.

II. Aus 1 Grm. Substanz wurden erhalten 0,058 schwefelsaurer Baryt.

	I.	II.	Mittel.
Schwefel	0,781	0,800	0,79.

0,372 Grm. Substanz gaben 0,709 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

Diese geben in 100 Theilen :

Kohlenstoff	52,00
Wasserstoff	6,75.

B) *aus Kartoffeln,* durch Erhitzen des klaren ausgeprefsten Saftes erhalten, mit Alkohol und Aether behandelt, bei 100° getrocknet, hinterliefs 1,4 pC. Asche.

I. 2 Grm. Substanz gaben 0,14 schwefelsauren Baryt.

II. 3 „ „ „ 0,212 „ „

Also in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel.
Schwefel	0,965	0,973	0,969.

0,348 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,677 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

Kohlenstoff	53,06
Wasserstoff	7,21.

Kleber.

Weizenmehl wurde in ein leinenes Tuch eingeschlossen und so lange mit Wasser geknetet, bis dieses nicht mehr milchig erschien. Der in dem Tuche zurückgebliebene Kleber wurde mit Wasser vollkommen

ausgewaschen, mit kochendem Weingeist und dann mit Aether ausgezogen, bei 100° getrocknet; er hinterliefs 1,2 pC. Asche.

2 Grm. Substanz, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt etc., gaben 0,002 schwefelsauren Baryt, dieses ist bei den nachstehenden Bestimmungen in Abzug gebracht worden.

I. 2 Grm. Substanz gaben 0,167 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ „ 0,163 „ „
III. 3 „ „ „ 0,243 „ „

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefel	1,155	1,130	1,117	1,134.

0,395 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,777 Kohlensäure und 0,255 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

Kohlenstoff 53,64
Wasserstoff 7,17.

Caseïn.

A) Frische Kuhmilch wurde zum Sieden erhitzt und durch eine kleine Quantität Essigsäure coagulirt. Dem abgeschiedenen, mit heifsem Wasser gut ausgewaschenen Käsestoffe wurde durch Kochen mit absolutem Weingeist und Aether das Fett entzogen; er wurde bei 100° getrocknet, hinterliefs 5,2 pC. Asche und enthielt noch 0,087 pC. Schwefelsäure, die bei der Bestimmung des Schwefels in Abrechnung gebracht ist.

I. 2 Grm. Substanz lieferten 0,149 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ „ 0,145 „ „

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel.
Schwefel	1,03	1,00	1,015.

B) Das durch Essigsäure aus frischer Milch abgeschiedene, gut ausgewaschene Caseïn, wurde in einer etwas concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gelöst, die Flüssigkeit so

lange stehen gelassen, bis sich die Butter abgeschieden hatte. Diese wurde abgerahmt und aus der filtrirten Flüssigkeit das Caseïn durch Essigsäure gefällt, mit heifsem Wasser gut ausgewaschen und durch Kochen mit Alkohol und Aether die letzten Antheile Fett entfernt. Es hinterliefs 1,4 pC. Asche.

I. 2 Grm. gaben 0,123 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ 0,123 „ „
III. 3 „ „ 0,186 „ „

Es enthält mithin :

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefel	0,848	0,848	0,855	0,850.

0,295 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,578 Kohlensäure und 0,190 Wasser; das ist in 100 Theilen :

Kohlenstoff 53,43
Wasserstoff 7,15.

0,451 Grm. Substanz gaben 0,878 Kohlensäure und 0,285 Wasser oder Kohlenstoff 53,09 und Wasserstoff 7,02 pC. Also im Mittel :

Kohlenstoff 53,26
Wasserstoff 7,08.

C) Frischer Käse in einer schwachen Lauge von kohlensaurem Natron gelöst, dann hingestellt, abgerahmt, mit Essigsäure gefällt, auf die gewöhnliche Weise von anhängendem Fett befreit und bei 100° getrocknet.

I. 2 Grm. Substanz lieferten 0,152 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ „ 0,150 „ „
III. 3 „ „ „ 0,213 „ „

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefel	1,048	1,035	0,979	1,017.

0,456 Grm. Substanz bei 140° getrocknet, gaben 0,898 Kohlensäure und 0,291 Wasser. Also :

Kohlenstoff 53,71
Wasserstoff 7,09.

Albumin.

A) *Albumin der Eier.* — Eiweifs mit ungefähr der achtfachen Menge Wasser angerührt, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugefügt, filtrirt, durch Alkohol gefällt, mit heifsem Wasser ausgewaschen und mehrmals mit absolutem Weingeist und Aether ausgekocht. Es wurde bei 100° getrocknet und hinterliefs 1,68 pC. alkalisch reagirende Asche.

I. Aus 2 Grm. Substanz wurden erhalten 0,256 schwefelsaurer Baryt.

II. Aus 2 Grm. Substanz wurden erhalten 0,264 schwefelsaurer Baryt

	I.	II.	Mittel.
= Schwefel	1,766	1,796	1,781.

Ein auf dieselbe Weise von neuem dargestelltes Albumin lieferte:

I. 2 Grm. Substanz 0,249 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ 0,247 „ „
III. 1 „ „ 0,125 „ „

	I.	II.	III.	Mittel.
= Schwefel	1,717	1,703	1,724	1,715.

0,30 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,571 Kohlensäure und 0,193 Wasser, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff 51,91
Wasserstoff 7,15.

0,338 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,643 Kohlensäure und 0,217 Wasser, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff 51,88
Wasserstoff 7,13.

0,382 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,748 Kohlensäure und 0,241 Wasser, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff 53,40
Wasserstoff 7,01.

B) *Albumin aus Blutserum.* — Reines Serum aus einem Gemenge des arteriellen und venösen Blutes von Ochsen, wurde mit Weingeist gemischt, das coagulirte Albumin durch ein Filtrum von der Flüssigkeit getrennt, mit heifsem Wasser wiederholt ausgewaschen, mehrmals mit kochendem Alkohol und Aether behandelt und bei 100° getrocknet. Es hinterliefs 1,3 pC. Asche von alkalischer Reaction.

I. 2 Grm. Substanz gaben 0,205 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ „ 0,207 „ „

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel.
Schwefel	1,383	1,384	1,3835.

Ein von neuem ebenso dargestelltes Albumin lieferte :

I. 2 Grm. Substanz 0,211 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ 0,217 „ „

	I.	II.	Mittel.
= Schwefel	1,387	1,391	1,389.

0,307 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,572 Kohlensäure und 0,196 Wasser =

Kohlenstoff 50,81
Wasserstoff 7,09.

0,420 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,818 Kohlensäure und 0,265 Wasser =

Kohlenstoff 53,11
Wasserstoff 7,01.

Albumin aus dem Serum von arteriellem Pferdeblute, auf dieselbe Weise, wie das aus Ochsenblut dargestellt. Es hinterliefs 1 pC. alkalische Asche.

I. 2 Grm. Substanz gaben 0,190 schwefelsauren Baryt.
II. 1 „ „ „ 0,094 „ „

Hieraus berechnet sich in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel
Schwefel	1,310	1,296	1,303.

0,423 Grm. Substanz gaben 0,818 Kohlensäure und 0,272 Wasser =

Kohlenstoff 52,74
Wasserstoff 7,14.

Albumin aus dem Serum von venösem Pferdeblute. Ebenso wie das vorhergehende bereitet, hinterliefs 1,16 pC. alkalisch reagirende Asche.

I. 2 Grm. Substanz lieferten 0,186 schwefelsauren Baryt.
II. 1,5 „ „ „ 0,140 „ „

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel.
Schwefel	1,283	1,287	1,285.

0,409 Grm. Substanz gaben 0,786 Kohlensäure und 0,268 Wasser, oder in 100 Theilen :

Kohlenstoff 52,76
Wasserstoff 7,28.

Fibrin.

Durch Schlagen aus einem Gemische von arteriellem und venösem Ochsenblute dargestellt, mit Wasser vollkommen ausgewaschen, dann mit kochendem Weingeist und Aether behandelt, bei 100° getrocknet, hinterliefs 2,1 pC. Asche.

I. 1 Grm. Substanz lieferte 0,105 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ „ 0,200 „ „
III. 3 „ „ „ 0,278 „ „

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefel	1,448	1,379	1,278	1,368.

Aus einem auf die hier angegebene Weise von Neuem dargestellten Fibrin wurde erhalten :

I. Aus 2 Grm. Substanz 0,186 schwefelsaurer Baryt.
II. „ 2 „ „ „ 0,179 „ „
III. „ 2 „ „ „ 0,178 „ „

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefel	1,281	1,234	1,227	1,270.

0,462 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,862 Kohlensäure und 0,295 Wasser =

Kohlenstoff 50,88
Wasserstoff 7,09.

0,31 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,592 Kohlensäure und 0,198 Wasser =

Kohlenstoff 52,08
Wasserstoff 7,09.

0,382 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,731 Kohlensäure und 0,243 Wasser =

Kohlenstoff 52,18
Wasserstoff 7,06.

Krystalllinse.

Ein Gemisch von Krystalllinsen aus den Augen von Ochsen, Kälbern und Schweinen, wurde bei 100° ausgetrocknet, es hinterliefs 1,2 pC. alkalisch reagirende Asche.

I. 2 Grm. Substanz gaben 0,145 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ „ 0,146 „ „

	I.	II.	III.
= Schwefel	1,00	1,007	1,003.

Krystalllinsen von Ochsen bei 100° getrocknet.

I. 1,5 Grm. Substanz gaben 0,113 schwefelsauren Baryt.
II. 2 „ „ „ 0,167 „ „
III. 2 „ „ „ 0,170 „ „

	I.	II.	III.	Mittel.
= Schwefel	1,04	1,152	1,172	1,121.

Krystalllinsen vom Kalbe bei 100° getrocknet.

I. 2 Grm. Substanz gaben 0,192 schwefelsauren Baryt.
II. 1,2 „ „ „ 0,101 „ „
III. 1,5 „ „ „ 0,132 „ „

	I.	II.	III.	Mittel.
=Schwefel	1,324	1,160	1,215	1,233.

Bei diesen Bestimmungen der Krystalllinsen ist die geringe Menge schwefelsaures Salz, welche darin enthalten ist, nicht in Abrechnung gebracht.

Krystallin.

Krystalllinsen aus den Augen von Ochsen, Kälbern und Schweinen wurden zerrieben, mit Wasser gemischt und filtrirt. Das Filtrat erhitzt, mit Weingeist vermischt, das geronnene Krystallin auf einem Filter gesammelt, mit kochendem Weingeist und Aether behandelt, bei 100° getrocknet.

1,15 Grm. Substanz gaben 0,092 Grm. schwefelsauren Baryt = Schwefel 1,103 pC.

0,23 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,451 Kohlensäure und 0,148 Wasser =

Kohlenstoff 53,48
Wasserstoff 7,13.

0,214 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,416 Kohlensäure und 0,140 Wasser =

Kohlenstoff 53,01
Wasserstoff 7,26.

0,341 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,678 Kohlensäure und 0,217 Wasser =

Kohlenstoff 54,23
Wasserstoff 7,07.

Krystallin aus der Krystalllinse von Ochsenaugen, wie das vorhergehende dargestellt, lieferte :

1 Grm. Substanz 0,089 Grm. schwefelsauren Baryt = Schwefel 1,227 pC.

In folgender Tabelle habe ich nun die, bei den hier mitgetheilten Untersuchungen gefundenen Schwefelmengen zusammengestellt.

Legumin	Schwefel pC.	Pflanzenalbumin	Schwefel pC.	Kleber	Schwefel pC.	Caseïn	Schwefel pC.
1) aus Erbsen	0,505					1) aus Kuhmilch	1,016
2) aus Erbsen, welches vorher in Ammoniakflüssigkeit gelöst war	0,467	1) aus Erbsen	0,79	aus Weizenmehl	1,134	1) aus Kuhmilch, in einer etwas concentrirten Lauge von kohlensaurem Natron gelöst.	0,850
3) aus Bohnen	0,537	2) aus Kartoffeln	0,969				
4) aus Bohnen, welches vorher in Ammoniakflüssigkeit gelöst war	0,445						

Albumin	Schwefel pC.	Fibrin	Schwefel pC.	Krystalllinse	Schwefel pC.	Krystallin	Schwefel pC.
1) der Eier	1,748	Aus einem Gemische von arteriellem u. venösem Ochsenblute	1,319	1) Gemisch der v. Ochsen, Kalbe und Schweine	1,003	1) aus einem Gemische d. Krystalllinse vom Ochsen, Kalbe u. Schweine	1,103
2) aus Serum von einem Gemische aus arteriellem und venösem Ochsenblute . .	1,386			2) vom Ochsen	1,121	2) vom Ochsen	1,227
3) aus Serum von arteriellem Pferdeblute	1,303			3) vom Kalbe	1,233		
4) aus Serum von venösem Pferdeblute	1,285						

Die vorgelegten Versuche zeigen nun, dafs in den hier untersuchten Verbindungen die Menge des Schwefels immer weit gröfser gefunden wurde, als sie bisher angegeben ist. Ob der Gehalt an Schwefel in diesen Substanzen überhaupt constant ist, müfste durch wiederholte Versuche festgestellt werden. Bei den vorstehenden Bestimmungen ergaben sich, wenn die Verbindung aus frischem Material, wie z. B. bei dem Fibrin, dem Albumin der Eier etc., auf's Neue dargestellt wurde, kleine Differenzen, die jedoch so gering sind, dafs sie wohl aus den bei solchen Versuchen immer möglichen Verlusten entstanden seyn können.

Schwefelgehalt des Caseïns;

von Dr. med. *Walther*.

Zur Bereitung des Caseïns wurde gut ausgeprefster, möglichst butterfreier Käsestoff genommen in einer von Schwefelsäure freien Lösung von kohlensaurem Natron aufgelöst, und längere Zeit stehen gelassen. Es setzte sich eine dicke Schichte einer Substanz oben an, die gröfstentheils aus Fett bestand und sich mit dem Löffel abnehmen liefs, worauf die Flüssigkeit durch einen Heber vollständig rein weggenommen wurde. Durch Salzsäure wird aus dieser Lösung das Caseïn in Flocken gefällt, das auf Leinwand geworfen, mit heifsem Wasser öfters ausgewaschen wird, wodurch das Chlornatrium und die Salzsäure bis auf geringe Spuren entfernt werden. Der so gewaschene Käse wird auf dem Wasserbade getrocknet und durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol und Aether alle Spuren von Salzen und Fett entzogen.

Die gut ausgepreſste Masse wird bei 100° getrocknet, pulverisirt und stellt, als gelblich weifses Pulver, das reine Caseïn dar.

Bei der Aschenbestimmung gaben :

1,0406 Grm. Caseïn 0,0058 Grm. Asche oder 0,57 pC.

Die Bestimmung des Schwefels geschah durch Schmelzen mit Kali und Salpeter, die beide zu diesem Zwecke rein dargestellt wurden und bei der Prüfung auf Schwefelsäure nicht die geringste Spur zeigten.

Das Caseïn wurde bei 110 — 120° C. im Luftbade getrocknet und in das, in einer Silberschale geschmolzene Kalihydrat eingetragen, worauf so lange in die schmelzende Masse Salpeter eingetragen wurde, bis sie ganz weifs geworden war.

Die geschmolzene Masse löste sich leicht in Wasser auf und entwickelte mit Salzsäure Kohlensäure und salpetrige Säure. Im Falle die Flüssigkeit nicht ganz klar war, wurde filtrirt und durch Chlorbarium der Gehalt an Schwefelsäure bestimmt.

Der Niederschlag entsteht gewöhnlich erst nach einiger Zeit, wefshalb man die Flüssigkeit nach Zusatz von Chlorbarium 24 Stunden lang auf dem Sandbad digeriren liefs, wodurch sich aller schwefelsaure Baryt absetzte und die darüberstehende Flüssigkeit ganz klar war.

I. 3,3004 Grm. Caseïn gaben 0,239 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 2,1346 Grm. Caseïn gaben 0,133 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 3,3222 Grm. Caseïn gaben 0,2282 Grm. schwefelsauren Baryt.

Berechnet man diese Analysen in Procenten, indem man zugleich den Gehalt an Asche mit in Betracht zieht, so findet man den Schwefelgehalt des aschenfreien Caseïns :

I.	II.	III.
0,996	0,857	0,945.

Das Caseïn enthält daher nach diesen Versuchen im Mittel 0,933 pC. Schwefel.

Schwefelbestimmung einiger organischer Körper; von *François Verdeil.*

Die Methode, nach welcher ich den Schwefelgehalt bestimmte und die ich unter allen andern für die beste halte, war, dafs ich die Substanz mit Kali und Salpeter zusammenschmolz und die gebildete Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt bestimmte. Hierzu war es nun nothwendig, von Schwefelsäure vollkommen freies Kali zu erhalten, wefshalb ich gewöhnliches Kali in Alkohol auflöste, die sich bildende weingeistige Lösung von der unteren wässerigen abgofs, filtrirte und das Filtrat eindampfte.

Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dafs die zu analysirende Substanz keine schwefelsauren Salze enthielt, reinigte ich dieselbe durch Behandeln mit Alkohol und Aether gänzlich von Fett und verfuhr bei der Verbrennung derselben nach folgender Methode:

Ich brachte eine angemessene Quantität des reinen Kalis in eine Silberschale, setzte eine gewogene Menge der bei 115° getrockneten, nachher mit Wasser befeuchteten Substanz hinzu und erhitzte — unter Umrühren mit einem Platinmesser und allmäligem Zusatz von reinem Salpeter — anfangs gelinde, dann stärker, bis die Masse ruhig flofs und weifs geworden war.

Das Befeuchten der Substanz ist zum guten Gelingen der Operation durchaus unerläfslich, indem sonst die ganze Masse bei einem gewissen Punkte unter schwacher Verpuffung umhergeschleudert wird; dasselbe geschieht sehr leicht, wenn die Mischung anfangs nicht sehr gelinde erhitzt wird.

Da bei der Verbrennung ein grofser Ueberschufs an Salpeter nicht zu vermeiden ist, so ist es sehr schwierig, den Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, wegen der grofsen Menge des gleichzeitig gebildeten schwerlöslichen salpetersauren Baryts, durch Auswaschen völlig rein von letzterem zu erhalten, weshalb der geglühte schwefelsaure Baryt auch fast immer alkalisch reagirte. Um einen etwa hierdurch herbeigeführten Fehler zu vermeiden, wurde der geglühte und gewogene schwefelsaure Baryt mit Salzsäure behandelt, von neuem filtrirt und gewogen. Der Unterschied zwischen dem Gewicht des mit Salzsäure ausgezogenen und des nur ein Mal geglühten, war oft sehr beträchtlich.

Die Substanzen, von welchen ich Schwefelbestimmungen gemacht habe, sind folgende.

Fibrin. — Ich erhielt dasselbe durch Schlagen von frischem Ochsenblut und reinigte es durch Waschen mit Wasser (bis aller Farbstoff verschwunden war) und nachheriges Behandeln mit Alkohol und Aether, um das Fett zu entfernen. Das so erhaltene reine Fibrin wurde bei 120° getrocknet und liefs sich dann pulverisiren.

I. 0,8585 Grm. Substanz lieferten 0,0985 Grm. $BaO\,SO_3$.
II. 0,9000 „ „ „ 0,1045 „ „

Der Schwefelgehalt beträgt hiernach:

I.	II.
1,587	1,6.

Albumin. — Ich stellte dasselbe dar, indem ich Eiweifs in Wasser löste, durch Essigsäure fällte und den erhaltenen Niederschlag so lange mit Wasser auswusch, bis alle Spuren von

Essigsäure verschwunden waren. Bei 100° getrocknet, liefs sich dasselbe leicht pulverisiren.

Die Analyse gab :

I. 1,3005 Grm. Substanz lieferten 0,2040 Grm. BaO, SO_3.

II. 1,355 „ „ „ 0,202 „ „

Der Schwefelgehalt beträgt hiernach :

I.	II.
2,164	2,054.

Casein. — Es wurde erhalten, indem geronnene Milch in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt wurde. Nachdem ich es durch Behandeln mit Alkohol und Aether von Fett befreit hatte, wurde es bei 112° getrocknet und gepulvert. Ich bekam :

I. 1,1785 Grm. Substanz lieferten 0,0696 Grm. BaO SO_3.

II. 0,7185 „ „ „ 0,0455 „ „

Der Schwefelgehalt beträgt hiernach :

I.	II.
0,814	0,872.

Albuminose. — Ich stellte dasselbe nach der von Bouchardat angegebenen Methode dar. Ich löste Fibrin in sehr verdünnter Salzsäure und fällte diese Lösung mittelst essigsaurem Ammoniak. Da sich die Albuminose in Wasser löst, so wusch ich mit Alkohol den erhaltenen Niederschlag aus, und zwar so lange, bis jede Spur von Salzsäure verschwunden war. Die bei 120° C. getrocknete Albuminose liefs sich nur schwierig pulvern.

I. 0,9142 Grm. Substanz lieferten 0,10 Grm. BaO SO_3.

II. 0,6845 „ „ „ 0,0715 „ „

Der Schwefelgehalt beträgt hiernach :

I.	II.
1,599	1,441.

Kleber. — Ich stellte denselben aus Roggenmehl dar. Ich befeuchtete eine Portion Mehl zu einem Teige, brachte denselben in einen Sack von geeigneter Leinwand und liefs unter beständ-

digem Kneten so lange einen Strahl Wasser auflaufen, bis durch letzteres kein Amylon mehr mit weggenommen wurde. Es bleibt eine zähe klebrige Masse zurück, die sich sehr leicht in Fäden ziehen läfst.

Der so erhaltene Kleber ist jedoch noch nicht rein, sondern mit einer Substanz verunreinigt, welche sich in kochendem Alkohol löst. Wenn letzterer vom Kleber nichts mehr aufnimmt, kann man ihn als rein betrachten.

Der Kleber ist nicht leicht pulverisirbar.

Ich erhielt:

I. 1,185 Grm. Substanz lieferten 0,085 Grm. BaO SO_3.
II. 3,262 „ „ „ 0,230 „ „

Der Schwefelgehalt beträgt hiernach:

I.	II.
0,989	0,972.

Blase. — Ich reinigte zur Analyse Schweinsblase durch sorgfältiges Waschen mit Wasser und durch Behandlung mit Weingeist.

I. 0,7755 Grm. Substanz lieferten 0,071 Grm. BaO SO_3.
II. 0,815 „ „ „ 0,080 „ „

Der Schwefel beträgt hiernach:

I.	II.
1,263	1,354.

Knorpeln. — Bei der Darstellung von Chondrin aus Knorpeln zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des erstern, bemerkte ich, dafs sich während des Kochens und Auflösens der Knorpeln eine Menge Schwefelwasserstoff entwickelte.

Es war also unmöglich, ein bestimmtes Resultat über den Gehalt an Schwefel im Chondrin zu bekommen.

Ich habe einige Analysen von natürlichen Knorpeln gemacht, die von einem gesunden fünfzigjährigen Selbstmörder

kamen *) Ich schnitt sie in kleine Stücke, mit der Sorgfalt, diejenigen auszuwerfen, welche schon in Knochen übergegangen waren, und behandelte sie dann zur Entfernung des Fetts mit Alkohol und Aether. Selbst bei 120° getrocknet, war es sehr schwierig, sie zu pulvern. Die Knorpeln enthalten sehr viele schwefelsaure Salze, welche man durch Ausziehen mit Salzsäure nicht entfernen kann.

In concentrirter Salzsäure lösten sich die Knorpel bis auf ein schwarzes Pulver, welches zurückblieb. Ich fällte aus dieser Lösung, mittelst Zusatz von Chlorbarium, die darin enthaltene Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt. In einer anderen Quantität bestimmte ich dann nach der früheren Methode, durch Verbrennen mit Kali und Salpeter, den totalen Schwefelgehalt. Durch Subtraction der bei der ersten Bestimmung gefundenen Schwefelsäure von der zweiten, erhielt ich natürlich die dem Gehalt an Schwefel entsprechende Menge von Schwefelsäure.

Schwefelsäure der Lösung in Salzsäure :

I. 3,095 Grm. Substanz lieferten 0,301 Grm. BaO SO_3.
II. 4,0115 „ „ „ 0,387 „ „

Schwefelsäure durch Kali und Salpeter erhalten :

I. 1,9975 Grm. Substanz lieferten 0,2925 Grm. BaO SO_3.
II. 1,9838 „ „ „ 0,2819 „ „

Hiernach Schwefelsäure :

I.	II.
3,342	3,315.

Und der Schwefelgehalt :

I.	II.
0,676	0,627.

*) Diese Knorpeln bekam ich aus der hiesigen Anatomie durch die Güte des Hrn. Dr. Bardeleben.

Hausenblase. — Nachdem dieselbe gewaschen und mit Alkohol und Aether behandelt worden war, gab sie, in kochender Salzsäure gelöst, mit Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; wurde dieselbe jedoch in der Kälte mit Salzsäure ausgezogen, so gab sie, mit Chlorbarium versetzt, keinen Niederschlag. Anderseits gab sie, mit Kali gekocht und mit Bleisolution versetzt, keine schwarze Fällung von Schwefelblei. Hiernach kann die Hausenblase ihren Schwefel nur in der Form einer Stickstoffverbindung enthalten.

I. 1,2035 Grm. Substanz lieferten 0,0635 Grm. BaO SO_3.
II. 1,172 „ „ „ 0,055 „ „

Der Schwefelgehalt beträgt hiernach :

I.	II.
0,727	0,647.

Ueber Hippursäure, Benzoësäure und Leimzucker; von *Dessaignes.*

(Auszug aus einem Briefe an Dumas) *).

Die Hippursäure war schon der Gegenstand vieler Untersuchungen; doch gestatteten ihre schon so interessanten Metamorphosen immer noch eine Nachlese. In kochender Salzsäure gelöst, krystallisirt die Hippursäure, wie Liebig bemerkte, ohne Veränderung beim Erkalten heraus; setzt man aber das Kochen

*) Annal de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVII p. 50.

längere Zeit, etwa eine halbe Stunde fort, so geschieht diefs nicht mehr, sie ist dann zersetzt und giebt, wie ich mich versichert habe, eine Menge von Benzoësäure, welche, bis auf einen kleinen Verlust, gerade so viel beträgt, wie die Theorie verlangt. Die Benzoësäure wurde durch ein Filter getrennt und die filtrirte Flüssigkeit gab beim Verdampfen lange prismatische, saure und stickstoffhaltige Krystalle, in denen Salzsäure enthalten war. Diese Krystalle wurden durch kohlensaures Natron oder kohlensaures Bleioxyd neutralisirt, und nachdem die gebildeten Chlorüre entfernt waren, erhielt ich neue Krystalle von stark zuckerigem Geschmack, die stickstoffhaltig, ohne Wirkung auf Reagenspapiere, mit Silberoxyd, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure krystallisirte Verbindungen bildeten. Ich erkannte sogleich, dafs durch eine Metamorphose welche man vorher hätte sehen können, ich den Leimzucker, den Braconnot entdeckt, erhalten hatte.

Man hat :

	Hippursäure	$C_{18} H_9 N_2 O_6$
Davon abgezogen	Benzoësäure	$C_{14} H_6 \quad O_4$
	bleibt	$C_4 H_3 N_2 O_2$,

wozu man nur $1^1/_2$ Aeq. Wasser addiren mufs, um $^1/_2$ Aeq. Leimzucker zu erhalten, wie ihn Mulder und Boussingault bestimmten. Ich glaube aber eher, dafs man zu dem Reste 2 Aeq. Wasser addiren mufs und dafs das wahre Aequivalent des Leimzuckes : $C_4 H_5 N_2 O_4$ ist, wie es Gerhardt annimmt; doch kann ich dafür noch keine Beweise bringen.

Alle Reactionen und schönen Krystallisationen, welche ich mit der zuckrigen stickstoffhaltigen Substanz aus der Hippursäure erhalten und verglichen habe mit denjenigen des Leimzuckers aus Leim, haben mich von der Identität beider überzeugt; aber ich fühle, dafs, um meine Ueberzeugung andern Chemikern mitzutheilen, ich den Zucker aus der Hippursäure

analysiren mufs. Die Zersetzung, wodurch dieser Körper entsteht, ist sehr einfach, es entwickelt sich kein Gas, und die einzigen Producte sind Benzoësäure und salzsaurer Leimzucker. Aus 100 Theilen trockner Hippursäure habe ich erhalten :

Trockne Benzoësäure	67,49
Salzsauren Leimzucker, über Schwefelsäure getrocknet	59,08
	126,57.

Salpetersäure zerlegt die Hippursäure nach einem Kochen von 20 Minuten in Benzoësäure und in den salpetersauren Zucker, welcher in prächtigen tafelförmigen Krystallen anschiefst. Der salpetersaure Leimzucker, den ich aus Leim dargestellt habe, gab mir durchaus die nämlichen Krystalle. Ich habe bei der Reaction kein Gas aufsammeln können.

Schwefelsäure mit ihrem doppelten Volum Wasser vermischt, bewirkt ebenso die Zersetzung der Hippursäure, ohne dafs sich die Flüssigkeit färbt, oder Gas entwickelt. Man erhält leicht rein darzustellende Benzoësäure und eine Verbindung, aus der man leicht, durch Kreide oder kohlensaures Bleioxyd, den Leimzucker erhalten kann.

Ich habe Schwefelsäurehydrat und den Leimzucker, den ich aus Hippursäure erhalten habe, zu gleichen Aequivalenten gemischt, indem ich als Formel des Leimzuckers : $C_4 H_5 N_2 O_4$ annahm und eine Lösung erhalten, welche in grofsen Prismen bis auf den letzten Tropfen krystallisirte.

Selbst Oxalsäure, wenn man sie in concentrirter Lösung mit Hippursäure zwei Stunden lang kocht, verwandelt sie in Benzoësäure und oxalsauren Zucker, der in schönen Prismen krystallisirt. Endlich verwandelt selbst ein Ueberschufs von Kali oder Natron, nach halbstündigem Kochen, die Hippursäure in benzoësaures Alkali und in Zucker, den ich als salzsauren Leimzucker erkannte, nachdem ich die Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt.

Wie man sieht, gleicht die Hippursäure durch diese Reaction den Amiden der Säuren, insofern nämlich durch Kochen mit Säuren oder Alkalien die Elemente von Wasser hinzutreten, wodurch sie in eine Säure und eine stickstoffhaltige Base, welche hierbei die Stelle des Ammoniaks vertritt, zersetzt wird. Ich mufs hinzufügen, dafs ich bis jetzt noch nicht Benzoësäure und Leimzucker verbinden und folglich noch nicht die Hippursäure aus dem benzoësauren Leimzucker erhalten konnte, wobei sie 1 At. Wasser verlieren müfste. Der Leimzucker verbindet sich, wie man weifs, mit allen starken Säuren, und die Verbindungen haben selbst deutlich den Charakter der Säuren, indem sie sich mit Metalloxyden verbinden und so Salze bilden, die den Doppelsalzen des Harnstoffs gleichen, welche neuerdings von Werther untersucht wurden. Die vollständige Analogie des Harnstoffs und des Leimzuckers zeigt, wie unpassend sein Name ist; der Harnstoff wie der Leimzucker, reagirt neutral, doch verbindet er sich mit Leichtigkeit mit den Säuren; diese Verbindungen, wie die Salze, deren Basis ein Alkaloïd ist, haben Neigung, die Eigenschaften von Säuren anzunehmen und sich mit Basen zu verbinden. Der Leimzucker verändert sich nicht so leicht wie der Harnstoff, doch wird er durch fortgesetzte Behandlung mit Säuren angegriffen. Ich werde untersuchen, ob man nicht durch dieses Mittel Zersetzungsproducte erhalten kann, die über seine Constitution Aufschlufs geben.

Untersuchung über die Zusammensetzung des Gases, welches das Meerwasser in verschiedenen Tageszeiten enthält;

von *B. Lewy* *).

Morren hat nachgewiesen, dafs die Zusammensetzung der Luft in dem Meerwasser mit den Tageszeiten und dem Zustande der Atmosphäre sich ändert. So zeigte er, dafs die Luft darin am Tage und im Sonnenschein weit mehr Sauerstoff enthält, als in der Nacht oder bei bedecktem Himmel. Die von ihm aufgefundenen Unterschiede sind höchst bedeutend; in 4,5 Liter Wasser fand er den Gehalt an Sauerstoff zwischen 29,7 und 53,6 Cubikcentimeter, ja in Lachen zwischen 20,78 bis 76,04 Cubikcentimeter.

Morren's Versuche wurden in den Monaten März, April und Mai ausgeführt; es schien mir interessant, auch das Gas im heifsen Sommer zu untersuchen und um meine Versuche mit denen von Morren vergleichen zu können, habe ich das von ihm befolgte Verfahren angenommen.

Analysen der Luft im Meerwasser.

Die Versuche wurden zu Langrune (Département du Calvados) angestellt und das Wasser in der Nähe des Ufers, zur Zeit der Fluth, gesammelt, so dafs man annehmen kann, dafs es vollkommen gleichartig war. Das Auffangen des Wassers geschah des Morgens und des Abends zu denselben Stunden, und es wurde sogleich analysirt. Das Gefäfs, dessen ich mich bei allen Versuchen bediente, fafste 4,45 Liter.

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVII.

Ein Korkpfropfen, dessen unterer Theil kegelförmig zuging, pafste in den Hals der Flasche und wurde mit ziemlich dickem Kautschuk bedeckt und durch Bänder fest darauf gedrückt. Ein gebogenes Glasrohr, von 6 — 7 Millimeter Durchmesser im Lichten, ging durch den Pfropfen und die Kautschukdecke, das andere Ende desselben ging in eine Schüssel von Steingut unter eine Glocke voll Wasser. Das Wasser wurde so lange kochend erhalten, als sich noch Gas entwickelte, was gewöhnlich nach 15 Minuten aufhörte. Nun wurde das Feuer entfernt, die Absorption des Wasserdampfes fand Statt und es blieb in der Flasche nur 0,25 — 0,50 C.C. Gas, was durch das zurückgetretene Wasser entwickelt wurde.

Auch beobachtete ich die von Morren empfohlene Vorsicht, in dem Kolben Wasser zu kochen, ehe ich mich seiner bediente, und liefs immer das Wasser in dem Kolben bis zu dem neuen Versuch.

In den folgenden Versuchen sammelte ich das Gas in vorher gekochtem Wasser auf, welches nachher erkaltet und mehrere Tage an der Luft geschüttelt worden war. Ohne diese Vorsicht enthält alles Wasser, wie ich beobachtete, ziemlich bedeutende Mengen von Kohlensäure, so das Wasser aus den Brunnen von Langrune bis 87 pC. Kohlensäure.

Nachdem alles Gas aus dem Wasser getrieben war, wurde die Kohlensäure durch einige Stücke von Kali absorbirt und das übrigbleibende Gas in den Volta'schen Eudiometer gebracht, wo ich es mit aller Vorsicht untersuchte.

Tabelle über die Analysen des Gases aus dem Meerwasser.

Datum. 1845.	Stunde am Tag.	Zustand des Himmels.	Wind.	Temperatur der Luft.	Temperatur des Wassers.	Barometer.	Schwefelwasserstoffgehalt des Wass. *)		Volum des erhaltenen Gases.	Zusammensetz. des Gases.			Dasselbe in 100 Theilen.		
							4,45 Ltr.	In 1 Ltr.		Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.
				°	°	m.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.			
26. August	5 U. 45 M. M.	Unbewölkt	S.W.	15,7	16,2	0,7651	1,55	0,35	86,4	11,9	25,0	49,5	13,7	33,5	52,8
26. „	5 „ 30 „ A.	Sehr heiter	W.N.W.	17,8	17,6	0,7668	1,55	0,35	88,5	10,6	26,7	51,2	12,0	34,3	53,7
27. „	3 „ 30 „ M.	Unbewölkt	N.	15,0	15,5	0,7677	1,17	0,26	88,7	14,8	24,5	49,4	16,6	33,1	50,3
27. „	3 „ 35 „ A.	„	N.	17,3	17,9	0,7693	1,55	0,35	95,0	14,1	28,6	52,3	14,8	34,1	51,1
1. Septbr.	6 „ 15 „ M.	„	O.	15,2	15,7	0,7683	1,17	0,26	95,6	15,5	26,2	53,9	16,4	32,8	51,0
1. „	6 „ 00 „ A.	„	O.	16,5	16,8	0,7668	1,17	0,26	98,1	13,8	29,1	55,2	14,1	34,5	51,5
12. „	5 „ 00 „ M.	Bedeckt	N.N.O.	16,7	15,5	0,7628	1,17	0,26	89,9	17,0	23,6	49,3	18,9	32,9	48,2
12. „	5 „ 00 „ A.	Sehr heiter	N.	17,8	19,3	0,7628	1,55	0,35	93,0	16,0	25,8	51,2	17,2	33,5	49,3
13. „	5 „ 13 „ M.	Bewölkt	S.O.	11,8	14,9	0,7628	1,55	0,35	89,9	17,5	23,5	48,9	19,4	32,6	48,1

*) Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehalts geschah nach der Methode von Dupasquier.

Man ersieht aus der vorhergehenden Tabelle, dafs meine Versuche mit denen von Hrn. Morren übereinstimmen. So ist der Sauerstoffgehalt bei Tage immer gröfser als bei Nacht, während der Kohlensäuregehalt sich umgekehrt verhält. Aber meine Zahlen weichen merklich von denen des Hrn. Morren ab. Während der Sauerstoffgehalt in meinen Versuchen zwischen 32,6 — 34,5 pC. schwankt, fand ihn Morren zwischen 31 und 39 pC. Da der Gehalt an Gas in dem Meerwasser nicht constant ist, so sagt man besser, dafs der Sauerstoffgehalt in 4,45 Liter zwischen 23,cc5 und 29,cc1 beträgt, oder nach Morren zwischen 29,cc7 und 53,cc6 in 4,5 Liter Wasser. Obgleich die Versuche von Morren in einer andern Jahreszeit angestellt wurden, glaube ich doch die grofse Verschiedenheit diesem Umstande nicht zuschreiben zu müssen.

Was den Kohlensäuregehalt betrifft, so fand ich ihn in 4,45 Liter Wasser zwischen 10,cc6 und 17,cc5 oder von 12,0 bis 19,4 pC., je nachdem die Sonne scheint oder nicht. Diese Aenderungen geschehen in umgekehrter Richtung von denen des Sauerstoffs, obgleich, wie schon Morren bemerkt hat, sich kein constantes Verhältnifs zeigt.

Der Stickstoffgehalt ändert sich in derselben Richtung wie der Sauerstoff und schwankte in 4,45 Liter Wasser zwischen 48,cc9 und 55,cc2, oder in Procenten zwischen 48,1 und 53,7, aber auch hierbei zeigte sich kein constantes Verhältnifs.

Es folgt ferner aus meinen Versuchen, dafs das Meerwasser immer eine gewisse Menge von Schwefelwasserstoff enthält, welche für das Liter zwischen 0,cc25 und 0,cc75 beträgt. Diese interessante Thatsache wurde schon von Daniell beobachtet, aber so viel ich weifs, wurde nur Wasser analysirt, was längere Zeit in Flaschen aufbewahrt worden war.

Analysen des Gases aus dem Wasser von Lachen.

An dem felsigen Ufer von Calvados zeigt das Meer, wie auch an andern Orten, sehr bedeutende Verschiedenheiten in der Erhebung.

Indem es sich zurückzieht, läfst es in den Höhlungen der Felsen sehr verschiedene Mengen von Wasser zurück. In diesen Lachen entstehen häufig schöne Vegetationen von Algen, zuweilen aber findet man in ihnen nichts Organisches. Das Meer erneuert, in Folge der Ebbe und Fluth, alle 24 Stunden zweimal das in den Lachen enthaltene Wasser.

Ich werde die Analysen in vier Reihen theilen. In der ersten erhielt die Lache weder Pflanzen noch Thiere, in der zweiten grüne Algen, in der dritten braune Algen, in der vierten nur Muscheln.

Tabelle über die Analysen des Gases aus den Lachen, welche weder Pflanzen noch Thiere enthielten.

Datum. 1845.	Tageszeit.	Zustand des Himmels.	Wind.	Temperatur der Luft.	Temperatur des Wassers.	Barometer.	Schwefelwasserstoff im Liter Wasser.	Volumen des Gases.	Zusammensetz. des Gases.			Dasselbe in 100 Theilen.		
									Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.
				°	°	m	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.			
13. Septbr.	3 U. 35 M. A.	Heiter	N.O.	18,1	21,3	0,7606	0,26	83,6	14,2	22,7	46,7	16,9	32,7	50,4
14. „	3 „ 40 „ M.	Bedeckt	Windstill	13,5	15,0	0,7577	0,39	81,2	14,2	21,7	45,3	17,4	32,4	50,2
16. „	5 „ 10 „ A.	„	N.W.	16,8	17,5	0,7573	0,35	84,5	13,6	23,7	47,2	16,1	33,4	51,5
17. „	5 „ 10 „ M.	„	W.S.W.	16,4	16,0	0,7576	0,35	82,4	13,6	22,8	46,0	16,4	33,2	50,4
17. „	5 „ 15 „ A.	Heiter	S.W.	18,0	18,3	0,7581	0,35	87,0	13,8	24,5	48,7	15,9	33,5	50,6
19. „	5 „ 10 „ M.	Regen	W.S.W.	11,0	11,5	0,7615	0,30	85,2	13,7	23,6	47,9	16,1	33,0	50,9
19. „	5 „ 15 „ A.	Sehr heiter	W.	14,9	15,2	0,7647	0,35	87,6	13,8	24,8	49,0	15,7	33,6	50,7

Das Wasser war zu diesen Analysen aus verschiedenen Lachen gesammelt, die sich theils im Kalkfelsen, theils im Sande befanden und enthielt keine mit blofsem Auge wahrnehmbaren Geschöpfe.

Analyse des Gases aus Lachen mit grünen Algen.

Die Lache, aus der ich das Wasser nahm, befand sich in einem Felsen zwischen Saint-Aubin und Bernières und enthielt folgende Algen :

1) Ulva linza, Linn. (Solenia linza, Agardh).
2) Ulva lactuca, Linn. (Ulva latissima, Agardh).

Analyse des Gases aus Lachen mit braunen Algen.

Die Lache lag zwischen Langrune und Luc auf Kalkfelsen und enthielt folgende verschiedene Arten :

1) Fucus vesiculosus, Linn.
2) Fucus serratus, Linn.
3) Hutchinsia nigrescens, Agardh.
4) Halidrys siliquosa, Lyngbye.
5) Chondrus polymorphus, Lamouroux.
6) Zonaria dichotoma, Agardh.
7) Ceramium rubrum, Agardh.

In folgender Tabelle sind nun die Versuche enthalten.

Tabelle über die Analysen des Gases aus den Lachen, die grüne oder braune Algen enthalten.

Bezeichnung der Lache.	Datum.	Tageszeit.	Zustand des Himmels.	Wind.	Temperatur der Luft.	Temperatur des Wassers.	Barometer.	Schwefelwasserstoff im Liter Wasser.	Volum des Gases.	Zusammensetz. des Gases.			Dasselbe in 100 Theilen.		
										Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.
					°			cc.	cc.	cc.	cc.	cc.			
Lache mit grünen Algen	16. Sept.	4 U. 0 M. A.	Bedeckt	N.W.	16,8	17,5	0,7573	0,44	87,8	9,8	28,4	49,6	11,3	36,4	52,3
	17. „	5 „ 0 „ M.	„	W.S.W.	16,4	16,0	0,7576	0,35	81,8	15,0	20,9	45,9	18,2	31,3	50,5
	17. „	5 „ 0 „ A.	Heiter	S.W.	18,0	18,3	0,7581	0,39	93,1	8,9	32,0	52,2	9,6	38,0	52,4
Lache mit braunen Algen	18. „	5 „ 35 „ M.	Schön	S.W.	17,0	16,5	0,7590	0,35	94,4	16,4	27,7	50,3	17,4	35,6	47,0
	18. „	5 „ 30 „ A.	Heiter	S.W.	16,8	20,0	0,7576	0,44	98,0	15,1	30,7	52,2	15,3	37,0	47,6
	20. „	5 „ 45 „ M.	„	S.O.	11,5	11,6	0,7651	0,48	98,5	17,7	28,3	52,5	17,9	35,1	47,0
	20. „	5 „ 45 „ A.	S. schön	S.O.	15,0	15,5	0,7660	0,39	104,6	15,7	32,1	57,7	15,1	37,2	47,7

Diese Versuche zeigen deutlich den Einfluss des Sonnenlichts auf die Vegetation, namentlich auf die grünen Materien. In dem grüne Algen enthaltenden Wasser wechselt der Sauerstoffgehalt von 31,3 — 38,0 pC., während, wenn es braune Algen enthielt, die Schwankungen zwischen 35,1 und 37,2 pC. Statt finden.

Was die Kohlensäuremenge betrifft, so stehen die Aenderungen damit im Verhältnifs; in der Lache mit grünen Algen von 9,6 — 18,2 pC., in der andern aber von 15,1 — 17,9 pC. Ebenso zeigen diese Versuche, dafs der Gehalt an Schwefelwasserstoff in diesen Lachen mit Algen weit gröfser ist, als in dem Meerwasser, oder in den Lachen ohne Vegetation. Im Mittel enthält, in dem ersteren Falle, das Wasser im Liter 0,41 C.C., während es im zweiten Falle nur 0,31 C.C. gab.

Analysen des Wassers aus den Lachen, in denen Muscheln waren.

Die Lache, aus der ich das Wasser analysirte, lag auf den Kalkfelsen vor Lyon und enthielt keine Pflanzen, und von Thieren nur Muscheln.

Tabelle über die Analysen des Gases aus den Lachen, welche Muscheln enthielten.

Datum 1845.	Tageszeit.	Zustand des Himmels.	Wind.	Temperatur der Luf	Temperatur des Wassers.	Barometer.	Schwefelwasserstoff in 1 Liter.	Volumen des Gases.	Zusammensetz. des Gases.			Dasselbe in 100 Theilen.			Bemerkungen.
									Kohlens. *)	Sauerstoff.	Stickstoff.	Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.	
				°	°	m.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.				
13 Sept.	3 U. 30 M. A.	Unbewkt.	N.O.	18,1	21,3	0,7606	1,75	88,2	32,9	12,4	42,9	37,1	22,4	40,5	Die Lache war sehr grofs
14. „	3 „ 30 „ M.	Bedeckt	Still	13,5	15,0	0,7577	1,49	94,9	43,2	6,5	45,2	45,5	12,5	42,0	u. das Wasser
18. „	5 „ 15 „ M.	Schön	S.W.	17,0	16,5	0,7590	1,40	105,3	48,2	6,8	50,3	45,7	12,0	42,3	durchausklar.
18. „	5 „ 10 „ A.	Unbewkt.	S.W.	16,8	20,0	0,7576	2,45	„	„	„	„	„	„	„	Die L. war merkl. klein. geworden.
19. „	5 „ 0 „ M.	Regen	W.S.W.	11,0	11,5	0,7615	3,76	111,9	51,0	4,1	56,8	45,7	6,7	47,6	Die L. hatte abermals abgenommen.
19. „	5 „ 0 „ A.	S. schön	W.	14,9	15,2	0,7647	7,34	116,8	59,9	0,7	56,2	51,3	1,2	47,5	Sie enth. nur wenig. Was.,
20. „	5 „ 30 „ M.	Unbewkt	S.O.	11,2	11,6	0,7651	7,43	114,6	60,6	„	„	52,9	„	„	nichtganzklar u. etw. grünl.

*) Ich war aus Mangel an Hülfsmitteln genöthigt, mit der Kohlensäure zugleich den Schwefelwasserstoff durch Absorption durch Kalilauge zu bestimmen. Der Schwefelwasserstoff wurde aufserdem vor dem Kochen nach der Methode von Dupasquier bestimmt.

Bei den vorhergehenden Versuchen tritt ein neues Phänomen ein. In den früheren Versuchen sahen wir den Gehalt an Sauerstoff mit der Intensität des Lichtes wachsen; nun aber verändert er sich innerhalb weiterer Gränzen, aber nur abhängig von dem Gehalt an Schwefelammonium, ja er verschwindet ganz.

Die Menge von Schwefelammonium im Wasser ändert sich sehr, ich fand zwischen 1,cc40 — 7,cc43 im Liter Wasser. Diese Erscheinung erklärt sich leicht, wenn man auf die Veränderung der Menge des Wassers in der Lache Rücksicht nimmt. Was die Entstehung des Schwefelammoniums betrifft, so erklärt sie sich leicht; thierische Materien verwandeln die schwefelsauren Alkalien des Meerwassers in Schwefelmetalle, die mit von der Fäulnifs herrührendem kohlensaurem Ammoniak sich in kohlensaure Salze und Schwefelammonium umsetzen. In der That ist, wie ich fand, der Schwefelwasserstoff nicht frei in dem Wasser, sondern mit Ammoniak verbunden.

Die so bedeutende Menge des Schwefelammoniums geht zum grofsen Theil in die Luft über, und schon in beträchtlicher Entfernung von Lyon ist die Luft mit diesen übelriechenden Substanzen verpestet. Ich glaubte, dafs diefs einen bedeutenden Einflufs auf die Sterblichkeitsverhältnisse haben müsse, was aber nach den Documenten nicht der Fall ist. Bekanntlich hat Daniell das ungesunde Klima gewisser Gegenden an der Küste von Afrika dem Gehalte der Atmosphäre an Schwefelammonium zugeschrieben. In einer andern Stadt von Frankreich, in Montfaucon, hat der so bedeutende Gehalt der Luft an Schwefelwasserstoff, wie es scheint, durchaus keinen Einflufs auf den Gesundheitszustand der Bewohner.

Es scheint, dafs auf die Seethiere die Gegenwart von Schwefelwasserstoff keine schädlichen Wirkungen äufsert; wenigstens war die Lache in den beschriebenen Versuchen, selbst

dann noch mit lebenden Muscheln erfüllt, als schon der Sauerstoff völlig verschwunden war.

Aus den vorhergehenden Tabellen ergiebt sich, dafs die Zusammensetzung der Luft im Meerwasser nur wenig sich ändert, doch ist der Gehalt an Sauerstoff bei Tage immer etwas gröfser als bei Nacht, während die Kohlensäure sich umgekehrt verhält.

Wir sahen, dafs das Meerwasser immer mefsbare Mengen von Schwefelwasserstoff, oder vielmehr von Schwefelammonium enthält.

Dagegen ist die Zusammensetzung der Luft in den Lachen sehr schwankend und abhängig von der Einwirkung der Sonne auf die Pflanzen, besonders die grünen, sowie von der Wirkung der thierischen Materie auf die im Meerwasser enthaltenen schwefelsauren Salze.

Im ersten Falle wird der Gehalt an Sauerstoff vermehrt, je nach der längeren Einwirkung des Lichts, im zweiten dagegen bildet sich Schwefelammonium und der Gehalt an Sauerstoff vermindert sich.

Der chemische Procefs der Respiration *);

Alle stickstofffreien und sauerstoffhaltigen Bestandtheile der Gewächse enthalten Kohlenstoff und die Elemente des Wassers, sie enthalten ohne Ausnahme weniger Sauerstoff, als der darin enthaltene Kohlenstoff und Wasserstoff nöthig hätte, um in Kohlensäure und Wasser übergeführt zu werden.

*) Aus der dritten Auflage von Liebig's Thierchemie.

Die in den Pflanzen vorkommende Oxalsäure ist die einzige Verbindung, welche wasserfrei gedacht, keinen Wasserstoff enthält.

In vielen flüchtigen Oelen, im Kautschuck etc. fehlt aller Sauerstoff.

Wenn es nun keinem Zweifel unterliegt, dafs aller Kohlenstoff der Pflanzen von der Kohlensäure der Atmosphäre und aller Wasserstoff von dem Wasser stammt, so können die Bestandtheile der Gewächse in keiner andern Weise gebildet worden seyn, als durch Ausscheidung des Sauerstoffs der Kohlensäure und durch Vertretung von einem Theile oder von allem Sauerstoff durch seine Aequivalente Wasserstoff.

Einem Pflanzenbestandtheile, der in einem Aequivalente vier, sechs, zwölf Aequivalente Kohlenstoff enthält, sind diese 4 bis 6 bis 12 Aeq. Kohlenstoff geliefert worden von 4 bis 6 bis 12 Aeq. Kohlensäure. Wenn ein Pflanzenbestandtheil 4 bis 6 bis 12 Aeq. Wasserstoff enthält, so stammen sie von 4 bis 6 bis 12 Aeq. Wasser.

Wenn wir uns nun die Constitution der Kohlensäure ähnlich denken, wie die der organischen Säuren, so besteht sie aus der Verbindung eines zusammengesetzten organischen Radicals, dem Kohlenoxyd, mit Sauerstoff. Das chemische Verhalten des Kohlenoxyds steht in vollem Einklange mit dieser Betrachtungsweise.

Die Zusammensetzung der Kohlensäure würde hiernach durch die folgende Formel ausdrückbar seyn:

$$\text{Kohlensäure } CO_2 = CO + O.$$

Wenn CO 1 Aeq. Radical ausdrückt, was wir mit R bezeichnen, so ist:

$$\text{Kohlensäure } CO + O = R + O.$$

Wenn wir uns nun denken, dafs in dem Organismus der Pflanze die Kohlensäure zersetzt und $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{7}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffgehaltes ausgeschieden worden seyn, so läfst sich

dieſs in einer Formel darstellen, in welcher das Radical um eine entsprechende Menge zugenommen hat. Wenn z. B. die Kohlensäure, um in Oxalsäure überzugehen, ¼ ihres Sauerstoffgehalts verliert, so läſst sich dieſs durch die Formel :

$$C_2\ O_3$$

oder durch

$$C_2\ O_2 + O = 2\ R + O$$

ausdrücken.

Wenn wir uns ferner denken, daſs der Sauerstoff der Kohlensäure ausgeschieden und ersetzt worden sey durch seine Aequivalente an Wasserstoff, so erhalten wir Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften, je nachdem der Sauerstoff in dem Radical, oder der Sauerstoff, den wir uns aufserhalb denken, ersetzt und vertreten ist durch Wasserstoff.

Nehmen wir z. B. an, der Sauerstoff in dem Radical sey vertreten durch Wasserstoff, so haben wir :

1) $CO + O$ Kohlensäure $= R + O$
2) $CH + O$ $= R + O$,

beide also von einer analogen Constitution, nur darin verschieden, daſs das Radical der zweiten Verbindung ein dem Kohlenoxyde correspondirender Kohlenwasserstoff ist.

Denken wir uns, daſs in der Kohlensäure der Sauerstoff aufserhalb des Radicals vertreten sey durch Wasserstoff, so müssen nothwendig die Eigenschaften dieser Verbindung von denen der vorigen verschieden seyn. War die erste eine Säure, so kann die zweite ein neutraler Körper seyn.

$CO + O = R + O$ Kohlensäure
$CO + H = R + H$.

Denken wir uns, daſs aller Sauerstoff inner- und aufserhalb des Radicals der Kohlensäure ersetzt sey durch Wasserstoff, so haben wir eine der Kohlensäure analoge Kohlenwasserstoffverbindung, so wie sie wirklich in dem Sumpfgase existirt.

$$CO + O = R + O = \text{Kohlensäure}$$
$$CH + H = R + H = \text{Sumpfgas.}$$

Alle organische Verbindungen, welche Kohlenstoff und die Elemente des Wassers enthalten, gehören als entstanden aus Kohlensäure, einer der folgenden Reihen an :

$R + O$; $2R + 2O$; $3R + 3O$; $4R + 4O$ etc. Kohlensäure.
$2R + O$;
$3R + O$; $3R + 2O$;
$4R + O$; $4R + 2O$; $4R + 3O$;
$5R + O$; $5R + 2O$; $5R + 3O$; $5R + 4O$ etc.
$6R + O$; $6R + 2O$; $6R + 3O$; $6R + 4O$ „
$7R + O$; $7R + 2O$; $7R + 3O$; $7R + 4O$ „
$8R + O$; $8R + 2O$; $8R + 3O$; $8R + 4O$ „
⋮ ⋮ ⋮ ⋮
$34R + O$; $34R + 2O$; $34R + 3O$; $34R + 4O$ „

Ganz abgesehen von den Vorstellungen, die man sich über die Fähigkeit der organischen Säuren macht, die Basen zu neutralisiren und damit Salze zu bilden, haben wir Grund zu glauben, dafs alle diese Verbindungen eine ähnliche Constitution haben, und das Natürlichste ist wohl die Annahme, dafs sie ein zusammengesetztes Radical enthalten, von welchem der Wasserstoff einen Bestandtheil ausmacht, in der Art also, dafs der Uebergang der Kohlensäure in eine organische Säure vor sich gegangen ist, durch Vertretung von einem Theile oder von allem Sauerstoff im Radical durch Wasserstoff.

In dieser Weise kann z. B. die Ameisensäure angesehen werden als das erste Glied der (obigen) zweiten Reihe, sie kann betrachtet werden als Kohlensäure, in deren Radical die Hälfte Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt worden ist.

Nicht minder einfach stellt sich unter diesem Gesichtspunkte die Zusammensetzung der am häufigsten vorkommenden organischen Säuren, der Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und Essigsäure dar.

Kohlensäure $C_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big\} + O_2 = 2\,R + 2\,O$

Ameisensäure $C_2 \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \Big\} + O_2 = 2\,R + 2\,O$

Oxalsäure $C_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big\} + O = 2\,R + O$

Aepfelsäure $C_4 \begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix} \Big\} + O_2 = 4\,R + 2\,O$

Essigsäure $C_4 \begin{matrix} H_3 \\ O \end{matrix} \Big\} + O_2 = 4\,R + 2\,O$

Weinsäure $C_4 \begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix} \Big\} + O_3 = 4\,R + 3\,O$

Citronensäure $C_{12} \begin{matrix} H_5 \\ O_7 \end{matrix} \Big\} + O_4 = 12\,R + 4\,O.$

Die Formeln der Essigsäure und Aepfelsäure entsprechen, wie man leicht bemerkt, der Oxalsäure, die Weinsäure ist Kohlensäure, in welcher die Hälfte Sauerstoff im Radical vertreten ist durch Wasserstoff, während ein Viertel Sauerstoff aufserhalb des Radicals sich abgeschieden hat.

Die Aepfelsäure liefert durch den Einfluſs der Wärme Fumarsäure und Maleïnsäure, die Citronensäure liefert Aconitsäure, eine neue Reihe von Säuren, die im Pflanzenreiche verbreitet sind.

Diese Uebergänge werden ganz einfach durch Ausscheidung von Wasser oder durch ein Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff aus den Elementen des Radicals der Säure vermittelt.

Aepfelsäure wird zu Maleïnsäure

$C_4 \begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix} \Big\} + 2\,O \qquad C_4 \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \Big\} + 2\,O$

Citronensäure zu Aconitsäure

$C_{12} \begin{matrix} H_5 \\ O_7 \end{matrix} \Big\} + 4\,O \qquad C_{12} \begin{matrix} H_3 \\ O_5 \end{matrix} \Big\} + 4\,O.$

So trennt sich durch die Einwirkung der Wärme von den Elementen der Essigsäure 1 Aeq. Kohlensäure, und man erhält eine neutrale brennbare Flüssigkeit, das Aceton.

$C_4 \begin{matrix} H_3 \\ O \end{matrix}\Big\} + 2\ O$ Essigsäure wird zu $C\ O_2$ Kohlensäure

und $C_3 \begin{matrix} H_3 \\ O \end{matrix}\Big\}$ und Aceton.

In dieser Weise, sowie dadurch, dafs die Vertretung des Sauerstoffs in der Kohlensäure durch Wasserstoff nicht Aequivalent für Aequivalent, sondern in ungleichen Verhältnissen vor sich geht, indem z. B. beim Abscheiden des Sauerstoffs innerhalb und aufserhalb des gedachten Radicals, ein Aequivalent davon austritt, ohne allen Ersatz durch Wasserstoff, oder insofern für 2 bis 3 oder 4 Aeq. Sauerstoff, welcher abgeschieden wird, ein Aequivalent Wasserstoff an seine Stelle tritt, entstehen neue Reihen von Verbindungsstufen, deren Radical verschieden von dem Kohlenoxyde (dem Radical der Kohlensäure) ist; so gehören Benzoësäure und Bittermandelöl keiner der oben erwähnten Reihen an, sie enthalten ein neues Radical, was aus dem Kohlensäureradical entstanden ist durch Austreten der Hälfte Sauerstoff und durch Vertretung von einem Theile der andern Hälfte durch 5 Aeq. Sauerstoff.

Benzoësäure $C_{14} \begin{matrix} H_5 \\ O_2 \end{matrix}\Big\} + O$

Bittermandelöl $C_{14} \begin{matrix} H_5 \\ O_2 \end{matrix}\Big\} + H.$

Wenn wir die Formeln der Aepfelsäure und Weinsäure, der am häufigsten vorkommenden organischen Säuren, näher in's Auge fassen, und uns erinnern, dafs sie aus Kohlensäure entstanden sind, durch Austreten von Sauerstoff und durch Aufnahme einer gewissen Menge Wasserstoff; wenn wir ferner festhalten, dafs diese Säuren in dem Organismus der Pflanze durch die nämlichen Ursachen, wodurch die Zerlegung der Kohlensäure bewirkt worden ist, eine weitere Veränderung zu erleiden fähig sind, so ergiebt sich von selbst, dafs durch einfaches Austreten von einer neuen Quantität Sauerstoff diese Säuren ihren Charakter allmälig verlieren und in andere neutrale Körper

übergehen müssen, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie im Wasser, enthalten, in einem ähnlichen Verhältnisse also, wie beide Elemente im Zucker, Gummi, im Amylon und der Holzfaser enthalten sind.

Wenn von der Zusammensetzung der Aepfelsäure sich 2, von der der Weinsäure sich 3 Aeq. Sauerstoff trennen, so behalten wir die Körper:

$C_4 \begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix}\Big\}$ aus Aepfelsäure $\quad C_4 \begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix}\Big\}$ aus Weinsäure

und durch einfaches Hinzutreten von $1\frac{1}{3}$ — $1\frac{2}{3}$ Aeq. Wasser erhalten wir alsdann die Zusammensetzung des Amylons, des Gummis oder Traubenzuckers.

Die meisten der oben angeführten organischen Säuren enthalten in ihrem Radical Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar beide entweder in dem Verhältnisse, wie im Wasser, oder sie enthalten mehr Sauerstoff, als diesem Verhältnisse entspricht.

Die Essigsäure und alle fetten Säuren enthalten in ihrem Radicale eine gröfsere Menge Wasserstoff, von der Essigsäure aufwärts ist in keiner derselben der Sauerstoff hinreichend, um mit allem Wasserstoff Wasser zu bilden.

Die verbreitetsten fetten Säuren lassen sich für sich (als Säurehydrate) betrachten als Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Kohlensäureradical, in welchem aller Sauerstoff vertreten ist durch seine Aequivalente an Wasserstoff. Im wasserfreien Zustande gedacht, würde in jeder derselben 1 Aeq. Sauerstoff unvertreten geblieben seyn. (Dumas.)

Uebersicht der Zusammensetzung der verbreitetsten fetten Säuren,

	für sich als Säurehydrate R = C H	in ihren Salzen
Buttersäure	8 R + 4 O	$C_8 \begin{matrix} H_7 \\ O \end{matrix}\Big\}$ + 2 O
Baldriansäure	10 R + 4 O	$C_{10} \begin{matrix} H_9 \\ O \end{matrix}\Big\}$ + 2 O

Capronsäure	12 R + 4 O	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\O\end{matrix}\right\}$ + 2 O
Caprylsäure	16 R + 4 O	$C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{15}\\O\end{matrix}\right\}$ + 2 O
Laurinsäure Pichurimsäure	24 R + 4 O	$C_{24}\left\{\begin{matrix}H_{23}\\O\end{matrix}\right\}$ + 2 O
Cacinsäure	26 R + 4 O	$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{25}\\O\end{matrix}\right\}$ + 2 O
Aethalsäure Palminsäure	32 R + 4 O	$C_{32}\left\{\begin{matrix}H_{31}\\O\end{matrix}\right\}$ + 2 O
Margarinsäure	34 R + 4 O	$C_{34}\left\{\begin{matrix}H_{33}\\O\end{matrix}\right\}$ + 2 O
Talgsäure	2 (34 R) + 7 O	$2\left(C_{34}\left\{\begin{matrix}H_{33}\\O\end{matrix}\right\}\right)$ + 3 O

Es dürfte kaum nöthig seyn, besonders hervorzuheben, daſs die eben aufgeführte Reihe den Zweck nicht hat, um die Constitution dieser Säuren festzustellen; was in diesem Werke erreicht werden soll, ist, den Ursprung, die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und die Beziehungen dieser Körper zu einander zu versinnlichen.

Die einfachste Betrachtung giebt zu erkennen, daſs ein organischer Körper um so höher in der Reihe der organischen Verbindungen gestellt werden muſs, je weiter sich seine Zusammensetzung von dem ursprünglichen Typus, den die Kohlensäure repräsentirt, entfernt.

Unter den neutralen Stoffen des Pflanzenreichs steht der trockne Traubenzucker in seiner Zusammensetzung der Kohlensäure am nächsten, wiewohl die Art und Weise der Anordnung seiner Elemente nach seinem chemischen Verhalten verschieden seyn muſs.

Rohrzucker, das Gummi, das Amylon und die Holzfaser erscheinen als höhere organische Verbindungen.

		Rohrzucker		
		Traubenzucker	Gummi	Amylon
Kohlensäure	$C_{12}\begin{matrix}O_{12}\\O_{12}\end{matrix}$;	$C_{12}\begin{matrix}H_{12}\\O_{12}\end{matrix}$;	$C_{12}\begin{matrix}H_{11}\\O_{11}\end{matrix}$;	$C_{12}\begin{matrix}H_{10}\\O_{10}\end{matrix}$.

Wenn demnach das Amylon während der Verdauung in Traubenzucker übergeht, so beruht die Verwandlung des Traubenzuckers in Kohlensäure in dem Respirationsprocesse auf einem einfachen Ersatz des darin enthaltenen Wasserstoffs durch Sauerstoff.

In dem eigenthümlichen Processe, den man mit Gährung bezeichnet, trennt sich von den Elementen des Traubenzuckers eine gewisse Menge Kohlensäure, es ist klar, daſs das andere Product der Gährung, der Alkohol, wieder einen Repräsentant der Kohlensäure darstellen muſs. In der That enthält der Alkohol die nämliche Anzahl von Elementen, wie die Kohlensäure.

Kohlensäure	Alkohol
$C_8\begin{matrix}O_8\\O_8\end{matrix}$;	$C_8\begin{matrix}H_{12}\\O_4\end{matrix}$.

Der Zucker ist in der Pflanze entstanden aus Kohlensäure, durch Austreten von Sauerstoff und durch Eintreten von Wasserstoff an die Stelle dieses Sauerstoffs. Im Thierorganismus findet das Umgekehrte Statt, der Wasserstoff wird im Thierleibe hinweggenommen und ersetzt durch Sauerstoff und auf diese und auf keine andere Weise nimmt der Kohlenstoff die ursprüngliche Form wieder an.

Dieſs ist im Allgemeinen der wesentliche Character des Verwesungs- oder Respirationsprocesses, es ist ein indirecter Verbrennungsproceſs, der bei niederer Temperatur und bei beschränktem Sauerstoffzutritt vor sich geht. Wir kennen keinen Fall, wo sich unter diesen Umständen der Kohlenstoff einer organischen Verbindung direct mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbindet, es findet im eigentlichen Sinne keine Verbrennung des Kohlenstoffs Statt, sondern es wird der Wasserstoff derselben oxydirt und als Wasser ausgeschieden, während an seinen Platz 1 Aeq. Sauerstoff aufgenommen wird. Wenn eine der interme-

diären Verbindungen, die durch den allmäligen Ersatz des Wasserstoffs durch Sauerstoff entstanden sind, für sich selbst Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, so werden für 1 Aeq. Wasserstoff mehrere Aequivalente Sauerstoff aufgenommen werden müssen.

Die Wärmeentwickelung in dem Respirationsprocesse beruht also nicht auf der Oxydation des Kohlenstoffs, sondern auf der Verwandlung des Wasserstoffs der Substanz in Wasser und auf dem Eintreten von einem oder mehreren Aequivalenten Sauerstoff an die Stelle dieses Wasserstoffs.

Der Uebergang des Alkohols in Kohlensäure, einer der am besten studirten Verwesungsprocesse, dürfte den Vorgang des allmäligen Ersatzes des Wasserstoffs durch Sauerstoff am besten versinnlichen.

Alkohol	Essigsäure	Ameisensäure	Kohlensäure
$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_{12} \\ O_4 \end{matrix} \right.$;	$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ O_8 \end{matrix} \right.$;	$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ O_{12} \end{matrix} \right.$;	$C_8 \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ O_{12}. \end{matrix} \right.$

Wenn bei dem Uebergange des Alkohols in Essigsäure weniger Sauerstoff vorhanden, als nöthig ist, um den Wasserstoff zu ersetzen durch seine Aequivalente an Sauerstoff, so werden 4 Aeq. Wasserstoff hinweggenommen, ohne Ersatz, es entsteht die Zwischenstufe, das Aldehyd, welches direct durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure übergeht.

Alkohol	Aldehyd		Essigsäure
$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_{12} \\ O_4 \end{matrix} \right.$	$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ O_4 \end{matrix} \right.$	$+ 2\ O =$	$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ O_8. \end{matrix} \right.$

Aber das Aldehyd geht bei hinlänglichem Sauerstoff unmittelbar in Ameisensäure über, und in diesem Falle werden für 4 Aeq. Wasserstoff, welche oxydirt werden, nicht 4, sondern 8 Aeq. Sauerstoff aufgenommen :

Aldehyd plus 12 Sauerstoff =	4 Aeq. Wasser + Ameisensäure
$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ O_4 \end{matrix} \right.$;	$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ O_8. \end{matrix} \right.$

Dieſs ist übrigens nicht die einzige Form des Verwesungsprocesses, es giebt eine andere, welche weit merkwürdiger ist, und diese zweite Form muſs vorzüglich in Betracht gezogen werden beim Uebergange des Zuckers in Fett.

Die in Pflanzen und Thieren vorkommenden fetten Körper werden in der Chemie als eine besondere Art von Salzen betrachtet, die aus einem organischen Oxyde, dem *Glyceryloxyd*, und einer flüssigen oder festen Säure bestehen. Sie besitzen die gemeinschaftliche Eigenschaft, durch die meisten Metalloxyde zerlegt (verseift) zu werden; in dieser Zersetzung tritt das Metalloxyd an die Stelle des organischen Oxyds. Wird das Metalloxyd durch eine Säure hinweggenommen, so erhält man das sogenannte Hydrat der fetten Säuren, in welcher das Metalloxyd ersetzt ist durch 1 Aeq. Wasser.

Der gemeinschaftliche Character aller fetten Körper, welche Glyceryloxyd enthalten, besteht darin, daſs sie bis zur Zersetzung erhitzt (bei der trockenen Destillation z. B.) ein höchst durchdringend riechendes, die Augen auf's Heftigste reizendes Product, das Acroleïn, liefern, welches seine Entstehung dem Glyceryloxyd verdankt. Als gemeinschaftlicher Character aller flüssigen Fette oder Oele muſs auſser der Bildung des Acroleïns beim Erhitzen noch die Entstehung einer in manchen Eigenschaften der Benzoësäure ähnlichen, wiewohl in der Zusammensetzung verschiedenen, krystallisirbaren, im Wasser löslichen Substanz, der sogenannten Fettsäure C_{10} H_9 O_4 angesehen werden; sodann geht die Oelsäure in eine feste krystallisirbare Säure, in Elaidinsäure, über.

Die Zusammensetzung der Oelsäure ist nicht mit Sicherheit bekannt; aus den Oelen dargestellt, zieht sie mit der gröfsten Begierde und Schnelligkeit Sauerstoff an, was ihre Gewinnung im reinen Zustande sehr erschwert.

Wenn es als eine unleugbare Wahrheit angesehen werden muſs, daſs das Wachs in dem Körper der Bienen aus Zucker

und das Fett in dem Körper der grasfressenden Thiere aus Amylon, oder, da das Amylon nur als Zucker assimilirbar ist, aus Zucker bei der Mästung erzeugt wird, so ist vollkommen gewifs, dafs der Uebergang des Zuckers in Fett nur in Folge einer gleichzeitig eintretenden Verwesung und Gährung möglich ist. Mit anderen Worten will diefs sagen, dafs der Uebergang einer sauerstoffreichen in eine sauerstoffarme Substanz bedingt wird durch Spaltung des Zuckers in zwei Verbindungen, wovon die eine den überschüssigen Sauerstoff enthält.

Wie in dem Vorhergehenden entwickelt worden ist, tritt in den Verwesungsprocessen der Sauerstoff an den Wasserstoff der Substanz, und die in den Gährungsprocessen austretenden sauerstoffreichen Verbindungen sind Kohlensäure und Wasser.

Nach dieser Vorstellung geht die Verwandlung des Zuckers in Fett vor sich, in Folge einer Oxydation seines Wasserstoffs und des Austretens einer gewissen Menge seines Sauerstoffs, in der Form von Kohlensäure und Wasser.

Wenn eine Auflösung von Zucker mit faulendem Käse bei einer höheren Temperatur der Gährung überlassen wird, so trennt sich bei Ausschlufs des Sauerstoffs der Luft von den Elementen des Zuckers eine gewisse Menge Kohlensäure und Wasserstoff, und man erhält bekanntlich eine fette Säure, die *Buttersäure*.

Es ist klar, dafs bei der Bildung der nämlichen Säure im Organismus der Kuh, welche Buttersäure in der Butter liefert, kein Wasserstoff als solcher aus dem Zucker austreten kann, eben weil der Sauerstoff bei diesem Uebergange nicht ausgeschlossen ist; der Wasserstoff verbindet sich mit dem im Blute zugeführten Sauerstoff und trennt sich von den Elementen des Zuckers in der Form von Wasser. In einer ganz ähnlichen Weise mufs die Bildung der Capronsäure, Caprinsäure und der übrigen fetten Säuren vor sich gehen.

Die folgenden Formeln, welche die Bildung einiger fetten Säuren aus dem Zucker versinnlichen sollen, geben auf den ersten Blick zu erkennen, dafs die Kleinheit des Sauerstoffgehaltes in der fetten Säure in einer ganz bestimmten Beziehung zu der Menge des als Wasser und Kohlensäure austretenden Sauerstoffs steht.

Zucker

$$C_{12}\begin{matrix}H_{12}\\O_{12}\end{matrix}\Big\} + 4\,O = \begin{cases} \text{Buttersäure } C_8\ H_8\ O_4 \\ \text{Wasser } H_4\ O_4 \\ \text{Kohlensäure } C_4\ O_8 \end{cases}$$

Zucker

$$C_{18}\begin{matrix}H_{18}\\O_{18}\end{matrix}\Big\} + 4\,O = \begin{cases} C_{12}\ H_{12}\ O_4 = \text{Capronsäure} \\ H_8\ O_8 = \text{Wasser} \\ C_6\ O_{12} = \text{Kohlensäure} \end{cases}$$

Zucker

$$C_{24}\begin{matrix}H_{24}\\O_{24}\end{matrix}\Big\} + 4\,O = \begin{cases} C_{16}\ H_{16}\ O_4 = \text{Caprinsäure} \\ H_8\ O_8 = \text{Wasser} \\ C_8\ O_{16} = \text{Kohlensäure} \end{cases}$$

Zucker

$$C_{12}\begin{matrix}H_{12}\\O_{12}\end{matrix}\Big\} + 3\,O = \begin{cases} C_9\ H_8\ O_3 = \text{Glyceryloxyd} \\ H_8\ O_8 = \text{Wasser} \\ C_3\ O_6 = \text{Kohlensäure.} \end{cases}$$

Es würde als ein müssiges Spiel mit Zahlen erscheinen, diese Beispiele weiter auszudehnen, da wir bis jetzt nicht im Stande sind, aus dem Zucker, bis auf die Buttersäure, eine andere fette Säure darzustellen. Man darf aber nicht vergessen, dafs die Buttersäure wirklich aus Zucker darstellbar ist, und dafs die fetten Körper aus Zucker in dem Leibe der Thiere erzeugt werden. Die festen krystallisirbaren fetten Säuren gehören, in Hinsicht auf ihre Constitution, einerlei Typus an, bei ihrer Bildung müssen gleiche Ursachen auf ähnliche Weise in Thätigkeit gewesen seyn.

Die Bildung und Erzeugung eines Fettes aus Zucker kann nicht gedacht werden ohne ein Austreten von Sauerstoff in der Form von Kohlensäure, ohne eine ähnliche Spaltung des Zuckeratoms, wie sie in den Gährungsprocessen vor sich geht; sie kann nicht gedacht werden ohne eine entsprechende Verminderung seines Wasserstoffgehaltes, dessen Austreten aus dem Organismus in der Form von Wasser nur in Folge eines gleichzeitig eintretenden Verwesungsprocesses geschehen kann.

In diesen Beziehungen hat der Uebergang des Zuckers in Fett die gröfste Aehnlichkeit mit dem Verwesungsprocesse der Holzfaser.

Ueber die Zusammensetzung und die medicinische Wirksamkeit des Chinoidins;

von *Demselben.*

Bei der Fabrikation des schwefelsauren Chinins bleibt zuletzt, wenn alles Krystallisirbare sich abgeschieden hat, eine dunkelgefärbte Mutterlauge von äufserst bitterem Geschmack zurück, die bei Zusatz von kohlensauren Alkalien vollständig alle Bitterkeit verliert, indem sich ein gelblich weifser oder bräunlicher Niederschlag absetzt, der nach dem Auswaschen mit Wasser in gelinder Wärme harzartig zusammenbackt. Aus den Versuchen Sertürner's, Thiele's, Buchholz d. J., Koch's und Anderer, ist es seit längerer Zeit bekannt, dafs diese harzähnliche Substanz basische Eigenschaften besitzt; sie neutralisirt die Säuren vollkommen, aber die durch ihre Verbindung mit Säuren entstehenden Salze sind in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen. — Sertürner hielt diesen Körper, den er zuerst aus

den Chininmutterlaugen isolirte, für eine eigenthümliche Basis, die neben dem Chinin und Cinchonin in den rothen und gelben Chinasorten enthalten ist; seinen Erfahrungen gemäfs soll sie an Wirksamkeit das Chinin übertreffen, er gab ihr den Namen Chinoidin, und er nennt sie in seiner Zeitschrift (Ueber die neuesten Fortschritte in der Chemie, Physik und Heilkunde, Bd. III, Heft 2, S. 269) einen wahren Fiebertödter. An manchen Orten ist das Chinoidin in Gebrauch gekommen und in den Preislisten aller Materialisten Deutschlands aufgenommen. — In den Mutterlaugen des schwefelsauren Chinins, welche Henry und Delondre einer Untersuchung unterwarfen, sowie in einer Probe Chinoidin, welche Geiger untersuchte, entdeckten diese geschickten Chemiker einen Gehalt an Chinin und Cinchonin, begleitet von einem harzähnlichen Stoffe, von dem sie glaubten, dafs seine Gegenwart die Krystallisirbarkeit dieser beiden Basen in ihren schwefelsauren Salzen verhindert; dafs das Chinoidin je nach seinem Gehalte an Chinin eine ungleiche Wirksamkeit haben müsse, war hiernach nicht zu bezweifeln, und die Unsicherheit, in der man sich über diesen Gehalt befand, ist unstreitig der Grund gewesen, dafs viele Aerzte Bedenken trugen, sich des Chinoidin's als Arzneimittel zu bedienen. — Bei einer Durchreise durch Coblenz nahm ich mir aus der dortigen Materialhandlung Jobst und Comp. eine Probe Chinoidin mit, in der Absicht, es zur Darstellung des Chinoleïn's zu verwenden, jener organischen Basis, welche als Zersetzungsproduct des Chinin's von Gerhardt entdeckt wurde und neuerdings dadurch interessant geworden ist, dafs Prof. W. Hofmann die Identität desselben mit dem im Steinkohlentheer vorkommenden Leukol erkannte. Enthielt es Chinin, so mufste es eine entsprechende Menge Chinoleïn liefern, und es liefs sich voraussetzen, dafs sich eine einfache Prüfung auf seinen Chiningehalt darauf begründen liefse. — Eine Probe von einigen Unzen Chinoidin, die

mit starker Kalilauge destillirt wurde, lieferte aber eine so überraschend grofse Menge Chinolein, dafs man mit reinem Chinin nicht mehr hätte erhalten können, und diefs veranlafste zu einer näheren Untersuchung desselben, zu welcher ich mir, um nicht von einem vielleicht zufälligen Umstande getäuscht zu werden, gleichzeitig Proben von den Herren Hess, Leifsler und Fiedler in Mainz und Mettenheimer und Simon in Frankfurt, sowie von einer Materialhandlung in Hamburg kommen liefs. — Diese verschiedenen Sorten Chinoidin erhielt ich theils in unregelmäfsigen Massen, theils in viereckigen Tafeln von brauner oder schwarzbrauner Farbe; es wurde in der warmen Hand weich und biegsam, liefs sich aber in der Kälte leicht pulvern, wobei es, wie das Chinin, aufserordentlich stark elektrisch wurde. Es zeigte sich völlig unlöslich in kaltem Wasser, in heifsem Wasser löste sich hingegen eine kleine Menge auf und ertheilte demselben einen stark und rein bitteren Geschmack; in zwei Theilen Weingeist löste sich ein Theil von jeder dieser verschiedenen Proben Chinoidin's vollkommen auf, diese Auflösung wird durch Zusatz von Wasser in harzähnlichen Flocken gefällt; sie lösten sich ohne Rückstand in sehr verdünnten Mineralsäuren, sowie in den meisten organischen Säuren, welche durch eine hinreichende Menge Chinoidin vollständig neutralisirt wurden. Aus diesen Auflösungen wurde das Chinoidin durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien vollständig niedergeschlagen. Schüttelte man die Flüssigkeit, worin sich der suspendirte Chinoidinniederschlag befand, wiederholt mit ihrem gleichen Volum Aether, so löste sich der Niederschlag bis auf einen höchst unbedeutenden schwarzbraunen Rückstand in dem Aether auf, und diese ätherische Lösung hinterliefs es nach dem Verdampfen mit allen seinen früheren Eigenschaften. Die Chinoidinsalze werden durch Gerbsäure gefällt, durch Platinchlorid erhält man in der salzsauren Lösung einen gelben, dem Chininplatinsalz vollkommen

gleichen Niederschlag. Dafs das Chinoidin seiner ganzen Masse nach aus einem organischen Alkali besteht, geht noch daraus hervor, dafs es sich beim Erwärmen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd unter Abscheidung des Kupferoxyds vollständig auflöst. Es giebt kein Harz, oder keine den Harzen ähnliche Materie, der diese Eigenschaft zukommt. Von Chinin oder Cinchonin liefsen sich darin nur Spuren nachweisen. — Was den chemischen Character des Chinoidins betrifft, so läfst sich, wie ich glaube, nach dem Vorhergehenden kein Zweifel darüber hegen, die Elementäranalyse hat zuletzt ergeben, dafs es identisch in seiner Zusammensetzung mit dem Chinin ist und nicht blofs die nämlichen Elemente in gleichem Verhältnisse wie dieses enthält, sondern auch das nämliche Atomgewicht besitzt. Zu den folgenden Analysen wurde das Chinoidin entweder in dem Zustande angewendet, in welchem es aus der obenerwähnten Lösung in Aether nach dem Verdampfen desselben zurückblieb, oder es wurde dazu der Niederschlag benutzt, den man aus der Auflösung des rohen Chinoidin's in schwefelsaurem Kupferoxyde nach der Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff mit einem Alkali erhielt. Aus der salzsauren Lösung des nach einer dieser Methoden gereinigten Chinoidin's mit Platinchlorid erhielt man das zur Analyse verwendete Chinoidin-Platinsalz.

I. Chinoidin aus Mainz; 0,490 Grm. lieferten 1,3204 Kohlensäure und 0,3395 Wasser.

II. Chinoidin aus Frankfurt; 0,618 Grm. lieferten 1,6575 Kohlensäure und 0,4250 Wasser.

III. Chinoidin aus Coblenz; 0,3475 Grm. lieferten 0,9475 Kohlensäure und 0,2375 Wasser.

Die Stickstoffbestimmung nach der Methode von Varrentrapp und Will gab folgendes Resultat:

0,515 Grm. Chinoidin gaben 0,289 Grm. Platin; entsprechend 8,04 pC. Stickstoff.

0,617 Grm. Chinoidin gaben 0,401 Grm. Platin = 9,54 pC. Stickstoff.

Nach dem Mittel beider Analysen enthält das Chinoidin 8,79 pC. Stickstoff.

Nach diesen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen enthält das Chinoidin :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff *)	73,49	73,14	74,33
Wasserstoff	7,69	7,64	7,57
Stickstoff	8,79	8,79	8,79.

Analyse des Chinoidinplatinsalzes.

I. 0,6663 Grm. Platinsalz lieferten 0,1755 Platin.

0,8700 » desselben Salzes gaben 1,0349 Kohlensäure und 0,303 Wasser.

II. 0,881 Grm. Chinoidinplatinsalz hinterliefsen 0,224 Platin.

III. 1,0668 » » » 0,2715 »

Nach diesen Bestimmungen enthalten 100 Theile Chinoidinplatinchlorid :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	32,44	»	»
Wasserstoff	3,86	»	»
Platin	26,33	26,32	26,45.

Vergleicht man den Platin, den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt des Chinoidinplatinsalzes und den Kohlen- und Wasserstoffgehalt des reinen Chinoidins mit der Zusammensetzung des Chinins und des entsprechenden Chininplatinsalzes, so ergiebt sich von selbst, dafs Chinin und Chinoidin für sich und in ihrem Platinsalz einerlei Zusammensetzung besitzen. — Nach der Formel $C_{20}\ H_{12}\ NO_2$ enthält das Chinin :

*) Kohlenstoff = 75.

Kohlenstoff 74,33
Wasserstoff 7,57.

Das Chininplatinsalz enthält nach der Formel:

$$Cl\ H,\ C_{20}\ H_{12}\ N\ O_2 + Cl\ P$$

Kohlenstoff 32,38
Wasserstoff 3,53
Platin 26,83.

Das Chinoidin steht nach diesen Versuchen zu dem Chinin in einer ähnlichen Beziehung, wie der krystallisirbare Zucker zu dem unkrystallisirbaren, beide haben einerlei Zusammensetzung und einerlei Atomgewicht, sie liefern durch ihre Zersetzung gleiche Producte und sind nur der Form nach von einander verschieden. Ich halte dieses Resultat für wichtig genug, um die Aufmerksamkeit der praktischen Aerzte darauf zu lenken, besonders in dem gegenwärtigen Augenblick, wo der hohe Preis des schwefelsauren Chinins (das Pfund schwefelsaures Chinin kostet 86 fl.) seine Anwendung in einer Menge von Fällen, namentlich in der Armenpraxis, beschränkt. Nach den Erfahrungen, die bereits über das Chinoidin vorliegen, und die lange nicht so bekannt sind, als sie es verdienen, kann man mit Bestimmtheit behaupten, dafs ein Pfund Chinoidin, welches nicht über zwölf Gulden kostet, denselben Wirkungswerth und medicinischen Effect besitzt, als ein Pfund schwefelsaures Chinin, welches einen siebenmal höheren Preis besitzt; so kann es keine Frage seyn, dafs der Organismus keinen Unterschied kennt zwischen einem und demselben Stoffe im amorphem oder krystallisirtem Zustande, und eine in ihren Wirkungen so sichere und kostbare Arznei verdient ohne Zweifel die sorgfältigste Beachtung. Für den Handel ist es natürlich von grofsem Werth, wenn aus dem blofsen Ansehen eines Arzneimittels, wie aus dem schön krystallisirten Chininsalze, sein Gehalt und seine Reinheit, oder seine Wirksamkeit beurtheilt werden kann; diefs ist bei dem Chinoidin nicht der Fall, was die Gleichgültigkeit erklärt,

die man im Allgemeinen dagegen wahrnimmt, allein das Castoreum, das Opium und viele andere der wirksamsten Mittel, besitzen ganz die Beschaffenheit des Chinoidins, sie bedürfen vor ihrer Verwendung einer Prüfung in Beziehung auf ihre Güte und Reinheit, und die Nothwendigkeit oder Nützlichkeit derselben schliefst ihre Anwendung nicht aus. Es giebt übrigens kaum ein Arzneimittel, bei welchem die Prüfungsmethoden so einfach sind, wie bei den organischen Basen; ihre vollkommene Löslichkeit in verdünnter Säure, in Alkohol oder Aether, unterscheidet sie von allen andern dem äufseren Ansehen nach ähnlichen organischen Substanzen. Wenn eine Probe Chinoidin sich in diesen drei Flüssigkeiten löst und die Auflösung in einer verdünnten Säure mit Ammoniak niedergeschlagen, eine dem Gewicht des Aufgelösten gleiche Menge Niederschlag giebt, so kann man über seine Reinheit sicher seyn. Es sind mir übrigens Proben von Chinoidin zu Gesicht gekommen, die aus nichts anderm bestanden, als aus der zur Trockne eingedampften Mutterlauge des schwefelsauren Chinins, oder wenn man will, aus schwefelsaurem Chinoidin. Diese Art von Chinoidin löst sich unvollständig in Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, aus der man übrigens nach der Behandlung mit ausgewaschener Knochenkohle durch Zusatz von Ammoniak ein reines Chinoidin erhalten kann.

Ich halte es für angemessen, und glaube vielen Aerzten einen wahren Dienst zu leisten, wenn ich dieser Notiz das Urtheil eines sehr erfahrenen Arztes, des Hrn. Geheimen Rathes Dr. Natorp in Berlin, welcher seit langem schon die Wirksamkeit des Chinoidins erkannt hat, folgen lasse; es ist aus einem Briefe entnommen, den derselbe abzudrucken mir bereitwillig erlaubt hat.

Aus einem Briefe des Geh. Sanitätsrathes Dr. Natorp zu Berlin an Dr. Bensch, Assistenten an dem chemischen Laboratorium, vom 18. August 1844. »Du schreibst mir, der Hr.

Prof. Liebig wünsche von mir zu wissen, ob das Chinoidin noch jetzt gegen Wechselfieber in Berlin gebraucht werde, und wünschest, dafs ich Dir meine Erfahrungen darüber mittheilen möge.

„Um die erste Frage, ob es hier noch viel gebraucht werde, zu beantworten, mufste ich bei den Apothekern Nachfrage halten, und wählte ich hierzu die Apothekerconferenz, wo ich alle zusammen fand. Erst gestern fand diese Statt und hörte ich, dafs das Chinoidin, namentlich als Tinct. Chinoid., noch immer häufig verordnet werde, nicht blofs als Mittel gegen Wechselfieber, sondern auch als Roborans.

„Was meine Erfahrungen über dieses vortreffliche Mittel betrifft, so bediene ich mich gegen Wechselfieber desselben ausschliefslich, wo es mir darauf ankommt, dieses Leiden zu heben, und kann ich aus langjähriger Erfahrung behaupten, dafs es mich nie im Stich gelassen hat. Ich habe bei diesem Mittel den Vortheil, mit Gewifsheit bestimmen zu können, ob der nächste Anfall ausbleiben solle, was bei allen anderen Chinspräparaten nicht so bestimmt ist, und verhütet kein anderes Mittel die Recidive so wie dieses. Nie habe ich bei den Tausenden von Fällen, wo ich es angewandt habe, irgend eine nachtheilige Wirkung von demselben gesehen, nie eine Nachkrankheit.

„Ich glaube ziemlich der erste gewesen zu seyn, der das Mittel hier in Berlin in Anwendung gezogen hat. Der verstorbene Apotheker Riedel, welcher grofse Quantitäten China bearbeitete, behielt diesen Stoff als Rückstand und konnte ihn nicht weiter reinigen, glaubte aber, dafs er noch als Medicament gebraucht werden könnte und theilte mir eine Anzahl Dosen davon mit, um Versuche damit in der Armenpraxis anzustellen. Eine damals herrschende Fieberepidemie gab hierzu Gelegenheit, und war ich von der Wirkung überrascht. Auch der Regimentsarzt Dr. Schilling hatte bei seinen Versuchen dieselben günstigen

Resultate. Da auch in der Umgegend von Berlin auf den Dörfern viele Fieberkranke vorkamen, so verlangten einige Gutsbesitzer der Umgegend, deren Arzt ich bin, Mittel gegen die Fieber; ich verschrieb die Tinct. Chinoidinae, und alle vertilgten bald die Krankheit auf ihren Gütern, ja der Ruf dieser Kuren verbreitete sich in der Umgegend so, dafs die Landleute zehn Meilen weit nach Fr. und Br. kamen, um sich die Fiebertropfen zu holen. Hr. v. Tr., welcher grofse Güter bei Warschau hat, sandte das Mittel während einer heftigen Wechselfieberepidemie dort in grofsen Quantitäten hin, wo es mit dem günstigsten Erfolg gebraucht wurde.

»Die Art, wie ich das Mittel verordne, ist folgende:

R. Tinct. Chinoidinae Unc. 1
Acid. Halleri Dr. 1
Aq. Menth. piper. vinos. Unc. 3
M D S.

»Bei eintägigen Fiebern beim Eintritt des Schweifses 1 Theelöffel voll alle Stunden.

»Bei dreitägigen Fiebern beim Eintritt des Schweifses 1 Theelöffel voll alle zwei Stunden.

»Bei viertägigen Fiebern beim Eintritt des Schweifses 1 Theelöffel voll alle drei Stunden.

»So wie das Fieber weggeblieben ist, was nicht leicht fehlt, ich könnte wohl sagen, nie fehlt, Abends und Morgens einen Theelöffel, bis die Aussicht auf Recidive getilgt ist. Auch in den letzten Monaten hat sich das Mittel wie früher bewährt, wenn gleich die Fieber nur sporadisch vorkamen.«

Ueber das rothe und gelbe Pigment des Saflors; von *Adolph Schlieper.*

Unter die Arbeiten in der organischen Chemie, welche in der letzten Zeit wohl mit am meisten Aufsehen erregt haben, mufs auch diejenige des Hrn. Preisser über die Farbstoffe gezählt werden. Dieser Chemiker ist dabei zu so schönen und überraschenden Resultaten gelangt, dafs dieselben blofs näherer Bestätigung bedurften, um auf das gröfste Interesse Anspruch machen zu können.

Durch Hrn. Prof. v. Liebig aufgefordert und durch seinen gütigen Rath auf's freundschaftlichste unterstützt, habe ich demnach die Farbstoffe des Saflors einer näheren Prüfung unterworfen, welche Hr. Preisser jedoch schon früher zu einem Gegenstand seiner Arbeit gemacht hat, ich mufs aber leider gestehen, dafs ich die Resultate dieses Chemikers nicht nur nicht bestätigen kann, sondern auch an seiner ganzen Untersuchung über diesen Gegenstand, kein wahres Wort gefunden habe; wie früher auch schon Arppe*) in einer »Notiz über den Farbstoff der Cochenille« die Unrichtigkeit und Oberflächlichkeit der Angaben des Hrn. Preisser's, in Betreff des letztgenannten Farbstoffs, dargethan hat. Ich werde im Laufe der Abhandlung auf die Angaben dieses Chemikers zurückkommen.

Der Saflor, einer der geschätztesten, schönsten, aber zugleich auch am wenigsten dauerhaften Farbstoffe, enthält bekanntermafsen zwei Pigmente, ein *rothes* und ein *gelbes*, ersteres ist nur dasjenige, welches in technischer Hinsicht angewandt wird, und also auch die Güte des Saflors bedingt, während letzteres unbenutzt bleibt. Die Beziehungen zwischen den beiden in einer

*) Diese Annal. Bd. LV S. 101.

Pflanze vorkommenden Pigmenten aufzufinden, vielleicht eins in's andere überzuführen, waren die Hauptmotive dieser Untersuchung. Die grofsen Schwierigkeiten des Gegenstandes setzten mir aber Schranken, die ich nicht ganz zu überwinden im Stande war. Ich theile in folgendem die Resultate mit, zu denen ich gelangt bin.

Gelbes Pigment des Saflors.

Um das Saflorgelb zu erhalten, wurden 40 Pfund guter bengalischer Saflor so lange mit Wasser ausgezogen, bis letzteres nur noch schwach gelb gefärbt war; die wässrigen, sehr verdünnten Flüssigkeiten wurden alsdann mit Essigsäure angesäuert und im Ueberschufs mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt; es entstand sogleich ein weifser flockiger Niederschlag, eine Verbindung von Bleioxyd mit gummiartigen oder albuminösen Theilen, während die Verbindung des Bleioxyds mit dem gelben Farbstoff in der Essigsäure gelöst blieb; um letztere zu erhalten, war es blofs nöthig, die von erwähntem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak zu neutralisiren, wodurch die Bleiverbindung des gelben Pigments als ein voluminöser, flockiger und schmutzig orangegelber Niederschlag gefällt wurde. Die Abscheidung des Farbstoffes aus der Bleiverbindung, gelang nur theilweise durch Schwefelwasserstoff, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit war hellgelb gefärbt und wurde dunkler durch Zusatz von Alkalien, der meiste Farbstoff blieb jedoch beim Schwefelblei zurück; denn wurde letzteres mit alkalisch gemachtem Wasser behandelt, so färbte sich dasselbe dunkelbraun. Am besten gelingt die Zersetzung vermittelst verdünnter Schwefelsäure, da aber einige vorläufige Versuche lehrten, dafs sich der gelbe Farbstoff mit Leichtigkeit an der Luft oxydirt, so mufsten alle Operationen so gut wie möglich vor der Luft geschützt, ausgeführt werden. Da bei der Zersetzung des Bleiniederschlags ein kleiner Ueberschufs von Schwefelsäure nicht vermieden werden konnte, so wurde zu der

vom schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirten, dunkelgelben Flüssigkeit essigsaurer Baryt gesetzt und dieselbe nach dem Filtriren in einer grofsen Retorte abgedampft. Die bis zum Syrup abgedampfte Masse wurde dann mit absolutem Alkohol behandelt, welcher eine Menge von Gummi, Albumin etc. in Form einer graugelben coagulirten Masse zurückliefs; die dunkelbraungelbe klare Lösung des Farbstoffs in Alkohol wurde sodann ebenfalls bei Luftabschlufs verdampft, und nachdem der Rückstand Syrupsdicke erlangt hatte, mit einem Ueberschufs von Wasser vermischt, welches den reinen Farbstoff mit schön gelber Farbe löste, den oxydirten oder veränderten Farbstoff jedoch in der Form eines braunen Absatzes ungelöst liefs.

Der gelbe Farbstoff des Saflors hat die gröfste Aehnlichkeit mit den sogenannten Extractivstoffen, eine wässerige Lösung desselben kann nicht lange Zeit an der Luft stehen, oder gar bei Luftzutritt erwärmt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; es setzt sich alsbald eine in Wasser unlösliche, in Alkohol dagegen sehr leichtlösliche braune Materie ab, welche oxydirter Extractivstoff ist. Die wässerige Lösung des gelben Pigments reagirt sauer, sie ist dunkel braungelb gefärbt und aufserordentlich tingirend, sie hat einen bittern, salzigen Geschmack und eigenthümlichen Geruch. Da sich der gelbe Farbstoff so leicht zersetzt, so war es nicht möglich, ihn zur Analyse rein genug zu erhalten, der einzige Weg war, ihn in irgend einer Verbindung zu analysiren, in der er den zersetzenden Einflüssen der Luft Widerstand leistet; hierzu eignete sich am besten die Bleiverbindung, weil sie ganz rein erhalten werden konnte, und der Farbstoff, einmal an Bleioxyd gebunden, sich nicht mehr oxydirte.

Da die Bleiverbindung des oxydirten Farbstoffes in verdünnter Essigsäure so gut wie unlöslich, und die des reinen Pigments darin sehr löslich ist, gelang die Trennung beider leicht; zu einer wässerigen Lösung des Farbstoffs wurde etwas

Essigsäure gesetzt und dann ein Ueberschufs von Bleizuckerlösung, hierdurch entstand zuerst ein schmutzigbrauner Niederschlag, eine Verbindung des oxydirten Farbstoffs mit Bleioxyd, die davon abfiltrirte, klare gelbe Flüssigkeit wurde sodann mit Ammoniak versetzt, worauf sich die Bleiverbindung des reinen Farbstoffs in voluminösen, dunkelgelben Flocken abschied. Der gut ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wurde der Analyse unterworfen.

Da durch Erhitzen mit Natronkalk ein geringer Stickstoffgehalt nachgewiesen werden konnte, so wurde derselbe seiner ganzen Menge nach bestimmt : 1,4 Grm. Substanz gaben 5,0 C.C. feuchten Stickstoff, was noch lange nicht ein halbes Procent ausmacht, er konnte defshalb füglich vernachlässigt werden.

I. 0,4785 Grm. Substanz gaben 0,4138 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,382 Grm. Substanz gaben 0,330 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Also Bleioxyd in Procenten = 63,61 und 63,54.

III. 0,7475 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4895 Grm. Kohlensäure und 0,1295 Wasser.

Wollte man die erhaltenen procentischen Zahlen in eine Formel bringen, so würden diese am nächsten der folgenden entsprechen :

$$3\ PbO + C_{16}\ H_{10}\ O_{10}.$$

			gefunden		
			I.	II.	III.
3 PbO	4183,5	64,26	63,61	63,54	»
16 C	1200,0	18,40	»	»	17,85
10 H	125,0	1,92	»	»	1,92
10 O	100,0	15,39	»	»	»
	5608,5	100,00.			

Diese Formel kann auf keinen andern Werth Anspruch machen, als durch Vergleich mit der Zusammensetzung des

oxydirten Farbstoffs, die Wirkung des Sauerstoffs auf diese Klasse von Verbindungen deutlich zu machen, weshalb der durch Fällung einer alkoholischen Lösung des oxydirten Farbstoffs mit essigsaurem Blei erhaltene braune flockige Niederschlag, nach dem Trocknen bei 100°, ebenfalls der Analyse unterworfen wurde.

0,3375 Grm. Substanz gaben 0,135 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

0,6356 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,8955 Grm. Kohlensäure und 0,184 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten läfst sich die Formel : PbO, C_{24} H_{12} O_{13} ableiten, welche am nächsten mit den gefundenen Werthen übereinstimmt.

		berechnet		gefunden
1	PbO	1394,5	30,01	29,42
24	C	1800,0	38,75	38,42
12	H	150,0	3,23	3,21
13	O	1300,0	28,01	28,95
		4644,5.		

Vergleicht man nun die Formeln des oxydirten und unoxydirten Farbstoffs mit einander, ganz abgesehen von dem Bleioxydgehalte, so erhält man für die Zusammensetzung des unoxydirten Pigments den Ausdruck :

$$C_{24}\ H_{15}\ O_{15} = 1\frac{1}{2}\ (C_{16}\ H_{10}\ O_{10}),$$

und für die Zusammensetzung des oxydirten Farbstoffs den Ausdruck :

$$C_{24}\ H_{12}\ O_{13}.$$

Man sieht also leicht ein, dafs die ganze Veränderung hier blofs in einem Austreten von Wasser und einer Oxydation des Wasserstoffs besteht. T. de Saussure giebt an, dafs die Oxydation der Extractivstoffe von einer Entwickelung von Kohlensäure begleitet sey, welches aber wenigstens auf diesen Fall

keine Anwendung findet, denn es wurde in einer sehr grofsen, mit Luft erfüllten Retorte eine verhältnifsmäfsig kleine Menge Farbstofflösung erhitzt, ohne dafs Kohlensäure nachgewiesen werden konnte.

Carthamin oder rothes Pigment des Saflors.

Zur Darstellung des Carthamins wurde das gewöhnliche Verfahren angewandt. Der vom gelben Farbstoff durch Waschen mit Wasser befreite Saflor wurde mit Wasser, welches 15 pC. krystallisirtes kohlensaures Natron enthielt, zu einem dicken Brei angerührt und einige Stunden stehen gelassen. Im Verlaufe dieser Zeit löste sich aller rothe Farbstoff in der alkalischen Flüssigkeit, während der Saflor eine schmutziggelbe Farbe angenommen hatte; letzterer wurde ausgepreſst und entfernt, während die rothe Flüssigkeit beinahe mit Essigsäure neutralisirt und dann Baumwolle hineingelegt wurde, auf derselben schlägt sich dann alles Carthamin nieder, wenn man nur Sorge trägt, die alkalische Reaction der Flüssigkeit durch Zusätze von wenig Essigsäure nach und nach aufzuheben. Nach 24 Stunden wurde die Baumwolle herausgenommen und ausgewaschen, während in der rückständigen gelbrothen Flüssigkeit kein Carthamin mehr enthalten war; die Baumwolle wurde nun in Wasser gebracht, welches 5 pC. krystallisirte Soda enthielt und damit eine halbe Stunde in Berührung gelassen; durch diesen Vorgang wurde eine alkalische Lösung von reinem Farbstoff erhalten, indem die Baumwolle den letzteren mit grofser Leichtigkeit verliert, wenn sie mit Alkalien in Berührung gebracht wird. Da das Carthamin in Berührung mit Alkalien eine fortwährende Zersetzung erleidet, so ist es rathsam, alle die Operationen so viel wie möglich abzukürzen, bei denen eine Berührung von Carthamin mit Alkalien nicht vermieden werden kann. Der Versuch, die Soda durch ein weit schwächer wirkendes Alkali, nämlich durch phosphorsaures Natron zu ersetzen, gelang nicht, indem letzteres

nicht im Stande war, der Baumwolle ihren Farbstoff zu entziehen. Die Auflösung des Carthamins wurde, gleich nachdem die entfärbte Baumwolle herausgenommen worden war, mit Citronsäure übersättigt; die Anfangs klare, dunkel gelbrothe Flüssigkeit erfüllte sich dadurch fast momentan mit einem flockigen leichten, schön carmoisinrothen Niederschlag von Carthamin. Ich habe oft versucht, den Farbstoff aus der alkalischen Flüssigkeit gleich durch Säuren zu fällen, ohne ihn vorher an Baumwolle zu binden, habe aber auf diesem Wege immer nur ein sehr unreines Product erhalten. Der erhaltene Niederschlag von Carthamin wurde einige Male durch Decantiren gewaschen und dann von der Flüssigkeit abfiltrirt, was sehr gut geht, so lange diese noch Salze enthält; ist dieses aber nicht mehr der Fall, so ist es auch fast unmöglich, dieselbe zu filtriren, indem das fein zertheilte Carthamin mit durch alle Poren des Filters geht. Feucht bildet es einen voluminösen, sehr fein zertheilten, schleimigen Niederschlag, welcher beim Trocknen aufserordentlich zusammenschrumpft und sich dann fast nicht mehr vom Papier abbringen läfst. In dünnen Lagen auf dem Papier getrocknet, bedeckt es dasselbe mit dem prächtigsten grünen Metallglanz, welcher in nichts dem des Muroxyds und Hydrochinons nachsteht. Gerade dieser Eigenschaft wegen, und weil es fein vertheilt oder in Lösungen eine so herrliche rothe Farbe zeigt, kann man das Carthamin zu den schönsten Körpern zählen, welche die organische Chemie aufzuweisen hat.

Da das so weit reine Carthamin auf keine Weise von dem Papierfilter zu trennen war, so wurden die Filter in kleine Stücke zerrissen und zu wiederholten Malen mit starkem Alkohol digerirt, derselbe löste den Farbstoff vollkommen auf, jedoch war eine verhältnifsmäfsig grofse Quantität Alkohol dazu nöthig. Von der klaren dunkelrothen Lösung wurde der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibende, fast schwarzrothe Flüssigkeit in einer Schale über Schwefelsäure im luftleeren

Raume der Verdunstung überlassen. Es bildete sich bald eine prachtvoll grünschillernde, dicke Kruste von Carthamin auf der Oberfläche, welche von Zeit zu Zeit zu Boden sank und sich wieder erneuerte. Der Boden der Schale bedeckte sich dabei ebenfalls mit dicken Krusten von Carthamin, welche einem krystallinischen Gefüge täuschend ähnlich sahen, obgleich sich das Carthamin, selbst bei sehr starker Vergrößerung, stets amorph zeigte. Die Flüssigkeit, aus der sich das Carthamin absetzte, besafs eine röthlichgelbe, sehr tingirende Farbe, und enthielt, wie ich später zeigen werde, einen neuen Körper, welcher durch Oxydation des Carthamins gebildet wurde. Zu dem ganzen Inhalte der Schale wurde nun das drei- bis vierfache Volum Wasser gesetzt, wodurch der neugebildete gelbe Farbstoff aufgelöst wurde und das Carthamin als fast unlöslich im Wasser zurückblieb; letzteres wurde nun auf ein Filter gebracht und so lange gewaschen, bis das Wasser eine rein rothe Farbe annahm. Nach dem Trocknen bildete das nun ganz reine Carthamin ein compactes körniges Pulver von schwarzgrüner Farbe, beim Reiben Metallglanz annehmend, und nur bei sehr feiner Vertheilung die rothe Farbe zeigend.

Zur Analyse wurde das bei 100° getrocknete Carthamin verwandt, es konnte ebenfalls ein kleiner Stickstoffgehalt nachgewiesen werden; beim Verbrennen mit Natronkalk erhielt ich 0,3 pC. Stickstoff, was jedoch auf mehrere 100 Atome Kohlenstoff noch nicht 1 Atom ausmacht, und demnach wohl vernachlässigt werden kann.

I. 0,306 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6385 Grm. Kohlensäure und 0,1545 Wasser.

II. 0,3035 Grm. Substanz gaben 0,633 Grm. Kohlensäure und 0,153 Grm. Wasser.

III. 0,298 Grm. Substanz gaben 0,622 Grm. Kohlensäure und 0,1515 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende procentische Werthe :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	56,90	56,88	56,92
Wasserstoff	5,61	5,60	5,61
Sauerstoff	37,49	37,52	37,47.

Aus diesen Zahlen läfst sich als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des Carthamins folgende Formel aufstellen :

$$C_{14}\ H_8\ O_7,$$

wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

		berechnet	im Mitt. gefunden
14 C	1050	56,75	56,90
8 H	100	5,40	5,60
7 O	700	37,85	37,50.

Lange habe ich gesucht, das Atomgewicht des Carthamins zu bestimmen, aber ohne glücklichen Erfolg; die einzige Verbindung, welche ich dazu wählen konnte, war das Bleioxydsalz des Carthamins, aber bei jeder verschiedenen Bereitung erhielt ich auch Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung. Der einzige Weg, diese Verbindung darzustellen, bestand darin, eine ammoniakalische Lösung von Carthamin mit Bleizucker zu fällen, auf welche Weise man dann einen mehr oder weniger dunkeln rothbraunen Niederschlag erhält; es hängt alles davon ab, ob die Bleizuckerlösung ein wenig sauer, basisch oder neutral ist, denn das Carthamin hat so wenig saure Eigenschaften, dafs ein grofser Ueberschufs von ihm auch nicht im Stande ist, die alkalische Reaction eines Tropfens Ammoniak oder Barytwasser aufzuheben. Es wurden Bleisalze von vier verschiedenen Bereitungen analysirt. Das eine Mal wurden 25 pC. Bleioxyd, die andern Male 42, 59 — 68 pC. Bleioxyd erhalten. Um zu erfahren, ob das Carthamin selbst in diesen Verbindungen eine

constante Zusammensetzung zeigte, wurde eine dieser Bleiverbindungen vollkommen analysirt.

0,2225 Grm. Substanz gaben 0,180 Grm. schwefelsaures Blei = 59,51 pC. Bleioxyd.

0,682 Grm. Substanz gaben 0,5695 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser; dieses entspricht 22,77 pC. Kohlenstoff und 2,31 pC. Wasserstoff.

Zieht man das Bleioxyd ab, so erhält man für das damit verbunden gewesene Carthamin 22,77 pC. Kohlenstoff, 2,31 Wasserstoff und 15,41 Sauerstoff.

Berechnet man diese Zahlen auf 100 Theile, so erhält man:

	berechnet	gefunden
14 C	56,75	56,23
8 H	5,40	5,70
7 O	37,85	38,07,

welche Zahlen also genau mit der Zusammensetzung des Carthamins übereinstimmen.

Ehe ich zur Beschreibung der Eigenschaften des Carthamins übergehe, habe ich zuvor die Versuche des Hrn. Preisser mit einigen Worten zu erwähnen.

Dieser Chemiker zieht zur Darstellung des Carthamins ebenfalls den Safior mit Wasser aus, um den gelben Farbstoff zu entfernen, und behandelt ihn dann, zur Ausziehung des rothen Farbstoffs, mit durch Soda alkalisch gemachten Wasser.

»Die alkalische Flüssigkeit *) wird alsdann durch Bleihydrat gefällt, welches einen unlöslichen Lack von carthaminsaurem Bleioxyd bildet. Man zersetzt dieses vorher gut ausgewaschene Salz durch ein Uebermafs von Schwefelwasserstoff. Man filtrirt und erhält so eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit, diese Flüssigkeit liefert durch freiwillige Verdunstung, oder wenn sie hinreichend

*) Erdmann und Marchand's Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII S. 142.

gesättigt war, augenblicklich weifse Nadeln. Dieses ist das reine Carthamin.«

Um dieses Verfahren des Hrn. Preisser zu controliren, habe ich genau seine Vorschriften befolgt. Zuerst habe ich sein angebliches Bleioxydhydrat, durch Fällen einer salpetersauren Bleioxydlösung vermittelst Ammoniak bereitet, welches jedoch nach Arppe nur basisch-salpetersaures Bleioxyd

$$2\ (3\,PbO,\ NO_5) + 3\ HO$$

ist und dann dieses gut gewaschene Salz zu der beschriebenen alkalischen Lösung des Carthamins gesetzt. Das Bleioxyd blieb jedoch weifs, wie es vorher war, und nur nach 24stündigem Stehen hatte es eine schwach gelblichrothe Farbe angenommen, während die überstehende alkalische Flüssigkeit noch alles Carthamin enthielt, welches daraus durch Zusatz von Säuren präcipitirt werden konnte. Da es auf diese Weise nicht möglich war, eine Verbindung von Carthamin mit Bleioxyd zu Stande zu bringen, befolgte ich die schon erwähnte Methode, eine ammoniakalische Lösung desselben mit Bleizucker zu fällen, das so erhaltene Carthaminblei wurde mit wenig Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte gelbliche Flüssigkeit enthielt aber keine Spur von Carthamin, indem durch kein Reagenz in derselben eine Veränderung hervorgebracht werden konnte, und sie beim Abdampfen fast keinen Rückstand hinterliefs, während Preisser von dem krystallisirten Carthamin angiebt, dafs es sich durch Berührung mit Alkalien und Luft, augenblicklich in die rothe Modification oder Carthamein umwandle. Die ganze Menge des ausgeschiedenen Carthamins ist dagegen dem Schwefelblei beigemengt und kann demselben mit Leichtigkeit, durch Behandlung mit Alkalien und *Alkohol*, mit allen seinen Eigenschaften entzogen werden.

Man sieht also leicht ein, worauf die Angaben des Hrn. Preisser über die Entfärbung der Farbstoffe beruhen.

Hr. Preisser hat durch die Analyse des Carthameïns oder des rothen Carthamins 70,5 pC. Kohlenstoff, 4,08 Wasserstoff und 25,42 Sauerstoff gefunden und dafür die Formel : $C_{16} H_9 O_7$ aufgestellt.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Eigenschaften des Carthamins über.

Wie schon erwähnt wurde, bildet das Carthamin ein dunkelbraunrothes, grünlich schillerndes Pulver, in dünnen Schichten oder in weingeistiger Lösung die schönste Purpurfarbe zeigend. Es ist im Wasser sehr schwerlöslich und färbt dasselbe nur schwachroth, viel löslicher ist es in Alkohol, besonders bei gelinder Erwärmung; wird ein Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase verdunstet, so überzieht sich dasselbe mit einer beim auffallenden Lichte schön grün metallisch schillernden Haut. Durch Kochen wird die alkoholische, sowie auch die wässerige Lösung alsbald verändert, sie nehmen dabei eine gelbliche Farbe an, welche auch beim Erkalten bleibend ist. In Aether ist das Carthamin vollkommen unlöslich. In jedem Verhältnifs wird dasselbe von kohlensauren oder kaustischen Alkalien gelöst, ohne dafs man auch nur im geringsten berechtigt wäre, demselben die Eigenschaften einer Säure beizumessen, denn man ist nicht im Stande, die alkalische Reaction eines Tropfens einer Sodalösung damit aufzuheben; man mufs das Carthamin zu den vollkommen indifferenten Stoffen zählen; denn dafs dasselbe unter wechselnden Verhältnissen eine Verbindung mit Bleioxyd eingeht, ist noch kein Beweis der sauren Eigenschaften dieses Körpers.

Es giebt wohl wenige Körper, welche in ihren Lösungen so unbeständig sind wie das Carthamin. Die alkalischen Lösungen sind in einer fortwährenden schnellen Zersetzung begriffen, gleichgültig, ob dabei die Luft abgehalten wird oder nicht, im erstern Falle geht jedoch die Zersetzung viel langsamer vor sich.

Eine Auflösung von wenig Carthamin in sehr verdünnter Kalilösung absorbirte ihr halbes Volum Sauerstoffgas.

Die in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung von Carthamin mit Natron, welche Döbereiner beschrieben hat, gelang mir nicht hervorzubringen, wie ich meine Versuche auch modificiren mochte, ich habe defshalb Grund zu vermuthen, dafs diese Verbindung nicht existirt, wie sich dieses auch vorher schon aus den Eigenschaften des Carthamins schliefsen liefs. Carthamin wird von kohlensaurem und kaustischem Natron, ebensowohl auch von Ammoniak mit tief gelbrother Farbe gelöst und kann aus dieser Lösung durch zugesetzte Säuren wieder gefällt werden; die alkalische Lösung wird jedoch beim Stehen immer heller und heller gelb gefärbt, während sich alles Carthamin zersetzt. Die ammoniakalische Lösung desselben giebt mit Sublimat einen rothen Niederschlag, welcher durch zugesetzte Säuren verschwindet; mit einer Lösung von Chlorcalcium und Chlorbarium versetzt, entsteht kein Niederschlag. Barytwasser löst das Carthamin zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, welche sich beim längeren Stehen zersetzt, aus der aber gleich nach erfolgter Lösung des Carthamins, letzteres durch Säuren wieder ausgefällt werden kann. Die ammoniakalische Lösung giebt ferner mit Eisenchlorid einen braunrothen Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemenge von Eisenoxyd mit Carthamin. Mit Zinnchlorür entsteht ein gelbbrauner, in Essigsäure löslicher Niederschlag, derselbe löst sich durch Erhitzen in der Mutterlauge auf, wobei das Carthamin eine Veränderung erleidet. Saures chromsaures Kali fällt aus einer ammoniakalischen Lösung das Carthamin, beim Erhitzen löst sich aber alles, unter Oxydation des letzteren, zu einer gelben Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure ist das Carthamin mit rother Farbe löslich, ohne daraus durch Zusatz von Wasser abgeschieden zu werden. Aus einer alkalischen Lösung wird durch Salpersäure zuerst das Carthamin gefällt, dasselbe verändert sich jedoch sehr bald, die

Flocken werden braun und lösen sich beim Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit, welche mit Bleioxyd gelbe Verbindungen giebt. Das Carthamin wird ferner aus seinen Lösungen durch schweflige Säure gefällt, beim Erhitzen damit aber zu einer gelben Flüssigkeit gelöst.

Mit Schwefelammonium erleidet das Carthamin keine Veränderung. Eine eigenthümliche Zersetzung bewirken Kupferoxydsalze in einer ammoniakalischen Lösung des Carthamins; setzt man nämlich zu letzterer eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, so erhält man einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat. Der Niederschlag ist unlöslich in Salzsäure, mit Kalilauge und Ammoniak übergossen bildet er braune Flocken und eine gelbe Lösung. Allen damit gemachten Reactionen nach enthält diese Verbindung Kupferoxydul mit einem gelben Farbstoff verbunden, der sich durch Oxydation des Carthamins auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds gebildet hat. Da diese Verbindung nicht frei von Ammoniak zu erhalten war, so konnte die Analyse zu keinem Resultate führen. Der feuchte schwarze Niederschlag wurde, unter Zusatz von etwas Essigsäure, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelkupfer abfiltrirt. Die abgeschiedene braungelbe Flüssigkeit wurde, nach Zusatz von Ammoniak, durch Bleizucker in gelben Flocken gefällt, deren Menge zur Analyse aber nicht hinreichend war.

Bei der Darstellung des reinen Carthamins habe ich erwähnt, dafs die alkoholische Lösung desselben durch Kochen und Abdampfen eine theilweise Veränderung erlitten hatte, und dafs nachher bei Behandlung der im Vacuum abgedampften Lösung mit Wasser, von diesem ein rothgelber Körper aufgenommen wurde, während das reine Carthamin als unlöslich im Wasser zurückblieb. Diesen gelben Körper habe ich einer näheren Untersuchung unterworfen, die ihn enthaltende wässerige Flüssigkeit wurde durch Abdampfen concentrirt und einige Wochen

sich selbst überlassen; während dieser Zeit hatte sich noch eine kleine Quantität Carthamin abgesetzt, welche durch Wasser getrennt wurde. Die davon befreite Flüssigkeit wurde darauf im Wasserbade zur Trockne abgedampft und wieder in Wasser gelöst, wobei nur ein geringer unlöslicher Rückstand blieb. Selbst als dieselbe Procedur noch mehrmals wiederholt wurde, um zu erfahren, ob sich dieser Körper durch Erhitzen der Lösungen an der Luft verändere, blieb immer nur ein sehr unbedeutender, in Wasser unlöslicher Rückstand, woraus hervorgeht, dafs sich dieser Körper wesentlich von dem ursprünglich im Saflor enthaltenen gelben Farbstoff unterscheidet. Im Wasserbade abgedampft, trocknete er zu einer dunkelbraunen, gummigen, an der Luft feucht werdenden Masse ein, welche sich zur Analyse nicht eignete, es wurde defshalb zu letzterem Zwecke die Bleiverbindung gewählt, welche ebenfalls, wie beim Carthaminblei, bei verschiedenen Bereitungen einen variirenden Bleioxydgehalt zeigte, nichtsdestoweniger konnte nach Abzug des bekannten Bleioxydgehalts, die Zusammensetzung des damit verbundenen Körpers leicht berechnet werden.

Die gelbe Lösung des Körpers wurde mit etwas Essigsäure und dann mit einer Bleizuckerlösung versetzt, worauf der unbedeutende, dunkelgefärbte Niederschlag, der in der sauren Flüssigkeit entstand, abfiltrirt und nicht weiter berücksichtigt wurde; die abfiltrirte saftgelbe Flüssigkeit wurde darauf mit Ammoniak gefällt, wodurch ein schön hellorange gefärbter Niederschlag entstand, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen wurde.

0,470 Grm. Substanz gaben 0,385 Grm. PbO, SO_3 oder 60,25 pC. Bleioxyd.

0,2455 Grm. Substanz gaben 0,2005 Grm. PbO, SO_3 oder 59,99 pC. Bleioxyd.

Also im Mittel 60,12 pC. Bleioxyd.

0,6165 Grm. Substanz gaben ferner, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,4635 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

0,542 Grm. Substanz gaben 0,405 Grm. Kohlensäure und 0,0795 Grm. Wasser.

Bringt man den Bleioxydgehalt in Abrechnung, so erhält man für den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, auf 100 Theile berechnet, folgende Zahlen:

	I.	II.
Kohlenstoff	51,40	51,08
Wasserstoff	4,59	4,08
Sauerstoff	44,84	44,18.

Hierauf berechnet sich folgende Formel:

$$C_{14} H_9 O_9.$$

	berechnet		im Mitt. gefunden
14 C	1050,0	51,53	51,24
7 H	87,5	4,29	4,34
9 O	900,0	44,18	44,42.

Also durch das Kochen mit Alkohol hat das Carthamin 3 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser verloren.

Ich habe schon angeführt, dafs sich das Carthamin ebenfalls bei Gegenwart von Alkalien mit grofser Leichtigkeit zersetzt. Um den Vorgang dieser Zersetzung genauer kennen zu lernen, wurde eine Lösung von Carthaminammoniak bis zur vollkommenen Zersetzung desselben sich selbst überlassen. Wurde die gelbgefärbte Flüssigkeit schwach mit Essigsäure übersättigt, so schied sich eine Substanz in schön kaffebraun gefärbten Flocken aus, welche in Alkalien löslich und durch Säuren wieder fällbar war. Die erhaltene Menge reichte blofs zu einer Verbrennung hin, die jedoch mit aller Sorgfalt angestellt wurde.

0,3095 Grm. Substanz gaben 0,601 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich für diesen Körper A die Formel:

$$A = C_{28} H_{17} O_{16} = 2 (C_{14} H_8 O_7) + HO + O.$$

	berechnet		gefunden
28 C	2100,0	53,67	52,95
17 H	212,5	5,44	5,60
16 O	1600,0	40,89	41,45
	3912,5	100,00	100,00.

In diesem Körper A haben sich also 2 Aeq. Carthamin, von der einfachsten Formel desselben ausgehend, mit 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff vereinigt, und somit bildet dieser Körper die Zwischenstufe zwischen Carthamin und dem Körper, welcher in der vom Körper A abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist.

Die abfiltrirte gelbe, von vorhandener Essigsäure saure Flüssigkeit, wurde mit einer Bleizuckerlösung versetzt und der in der sauren Flüssigkeit entstandene braune Niederschlag abfiltrirt; ich erhielt leider von dieser Verbindung zu wenig zur Analyse. Die abfiltrirte Flüssigkeit schied nach Zusatz von Ammoniak ein neues Bleisalz in grofsen gelben Flocken aus. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde der Analyse unterworfen.

0,271 Grm. Substanz gaben 0,2605 Grm. PbO, SO_3 oder = 70,34 pC. Bleioxyd.

0,2315 Grm. Substanz gaben 0,2185 Grm. PbO, SO_3 oder = 69,43 pC. Bleioxyd.

Hieraus berechnet sich im Mittel ein Bleioxydgehalt von 69,88 pC.

0,819 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,445 Grm. Kohlensäure und 0,098 Wasser, oder = 14,82 pC. Kohlenstoff und 1,32 pC. Wasserstoff.

Nach Abzug des Bleioxyds berechnet sich für die damit verbundene organische Substanz die Formel :

$$C_{14}\ H_7\ O_{10}$$

wie folgende Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Resultate zeigt :

	berechnet		gefunden
14 C	1050,0	49,12	49,20
7 H	87,5	4,09	4,02
10 O	1000,0	46,79	46,78
	2137,5	100,00	100,00.

Es ist diese Verbindung also die höchste Oxydationsstufe des Carthamins, also Carthamin + 4 Aeq. Sauerstoff — 1 Aeq. Wasser, und die Einwirkung der Alkalien auf Carthamin beschränkt sich also auf eine reine Oxydation. Alle Versuche, das einmal oxydirte und veränderte Carthamin wieder in das ursprüngliche Carthamin zurückzuführen, waren ohne Erfolg.

Zur Uebersicht stelle ich die analysirten Verbindungen noch einmal zusammen :

Gelbes Pigment des Saflors	$C_{24}\ H_{15}\ O_{15}$
Dasselbe durch den Einfluss der Luft verändert	$C_{24}\ H_{12}\ O_{13}$
Carthamin	$C_{14}\ H_8\ O_7$
Durch Kochen mit Alkohol verändertes Carthamin	$C_{14}\ H_7\ O_9$
Oxydationsproducte des Carthamins, entstanden durch Behandlung mit Alkalien	$C_{14}\ H_7\ O_{10}$ $2\ (C_{14}\ H_8\ O_7) + HO + O = C_{28}\ H_{17}\ O_{16}$.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsäure;

von *Demselben.*

Der interessante Zusammenhang, welcher in der neueren Zeit zwischen den Zersetzungsproducten des Cholsterins und der Choloidinsäure von Redtenbacher nachgewiesen wurde, gaben der Vermuthung Raum, dafs sich derselbe auch auf andere Producte der Galle ausdehnen könne, vorausgesetzt, dafs dieselben ähnlicher Behandlung unterworfen würden. Aus diesem Grunde habe ich auf die Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig die Einwirkung der Salpetersäure auf Demarcay'sche Cholsäure einer näheren Prüfung unterworfen.

Die Cholsäure wurde nach dem von Thenard und Schlosser beschriebenen Verfahren dargestellt; nämlich von Schleim, Fett und Farbstoff befreite Galle wurde mit einer nicht zu verdünnten Kalilauge mehrere Tage im Sieden erhalten und dann so weit concentrirt, bis sich in der Flüssigkeit eine seifenartige, nach dem Erkalten hartwerdende Masse absonderte. Nach vollkommener Abscheidung der letzteren wurde dieselbe in Wasser gelöst, filtrirt und mit Essigsäure versetzt, welche die unreine Cholsäure in dicken, weifsen, sich zu harzartigen Massen vereinigenden Flocken abscheidet. Erhitzt man das abgeschiedene Harz mit Wasser zum Sieden, so nimmt es auf einmal eine körnige, krystallinische Beschaffenheit an und läfst sich dann leicht zu Pulver zerreiben; letzteres wurde getrocknet und auf einem Trichter mit Aether gewaschen, bis es weifs erschien und dann durch Lösen und Krystallisiren desselben aus Alkohol reine weifse Cholsäure dargestellt. In der Kälte haben Cholsäure und Salpetersäure keine Einwirkung aufeinander, von welchem Con-

centrationsgrade die letztere auch seyn mag; wird aber das Gemenge von beiden in einer Retorte erhitzt, so entsteht alsbald eine sehr heftige Einwirkung, die Masse steigt und schäumt bedeutend, während sich grofse Massen von salpetriger Säure entbinden. Ist die erste Einwirkung vorüber, so hat man in der Retorte eine dunkelgelbe Flüssigkeit, auf welcher noch einzelne Oeltropfen schwimmen, die beim Erkalten zu einer festen Masse erstarren und nichts anderes als unveränderte Cholsäure sind; nach lange fortgesetztem Sieden verschwindet dieselbe jedoch gänzlich, und man fährt damit so lange fort, bis jede Entwickelung von salpetriger Säure aufgehört hat, wozu bei einer kleinen Portion Cholsäure fünf bis sechs Tage erforderlich waren. Da die überdestillirte Salpetersäure noch einen eigenthümlichen Geruch zeigte, so wurde sie nicht ganz mit einem Alkali gesättigt und dann noch einmal destillirt; obgleich das wässerige Destillat den eigenthümlichen Geruch noch beibehielt, konnte in demselben doch keins der flüchtigen Producte nachgewiesen werden, welche Redtenbacher bei ähnlicher Behandlung des Cholsterins und der Choloidinsäure auffand. Die in der Retorte zurückgebliebene gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbade verdunstet, sie trocknete dabei zu einem gelblichen, klaren Gummi ein, welcher, seinem äufsern Verhalten nach, die gröfste Aehnlichkeit mit der von Redtenbacher letzthin beschriebenen Cholsterinsäure hatte. Um diesen Körper noch von etwas unzersetzter Cholsäure zu trennen, wurde derselbe wiederholt in Wasser gelöst, die entstandene Trübung abfiltrirt und wieder eingedampft, bis sich der Rückstand klar im Wasser löste. Ueber das Vorhandenseyn der Cholsterinsäure konnte die Analyse ihres Silbersalzes am besten Aufschlufs geben; zur Darstellung desselben wurde die saure, gummige Masse im Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und durch salpetersaures Silber dasselbe in dicken weifsen Flocken gefällt. Oxalsäure war nicht vor-

handen. Um das Silbersalz krystallinisch zu erhalten, wurde zu der Mutterlauge, aus der dasselbe gefällt worden war, noch etwas salpetersaures Ammoniak gesetzt, um die Löslichkeit des Silbersalzes in derselben zu vermehren und dann mit dem Niederschlage aufgekocht, wobei der gröfste Theil desselben sich löste; aus der siedendheifs filtrirten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten das cholsterinsaure Silber auf dem Boden und den Wänden des Glases, in körnig krystallinischen, etwas gelblich gefärbten Krusten ab; durch Abdampfen der Mutterlauge konnte noch mehr von diesem Salze erhalten werden.

Das bei 100° getrocknete Salz gab folgende Zusammensetzung:

I. 0,620 Grm. Salz gaben 0,333 Grm. Silber oder 0,3576 Grm. Silberoxyd.

II. 0,3535 Grm. Salz gaben 0,190 Grm. Silber, entsprechend 0,20405 Grm. Silberoxyd.

III. 0,695 Grm. Salz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,599 Grm. Kohlensäure und 0,1455 Grm. Wasser.

IV. 0,694 Grm. Salz gaben 0,6135 Grm. Kohlensäure und 0,149 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Silberoxyd	57,67	57,72	»	»
Kohlenstoff	»	»	23,50	24,11
Wasserstoff	»	»	2,32	2,38
Sauerstoff	»	»	»	»

Diesen Procenten entspricht aber die Formel des *cholsterinsauren Silberoxyds*:

$$AgO, C_8 H_4 O_4,$$

wie folgender Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt:

			berechnet		Mittel d. Versuche
8	Aeq.	Kohlenstoff	600,0	23,98	23,81
4	»	Wasserstoff	50,0	1,99	2,35
4	»	Sauerstoff	400,0	16,00	16,15
1	»	Silberoxyd	1451,6	58,03	57,69
			2501,6	100,00	100,00

Durch das gleichzeitige Auftreten der Cholsterinsäure unter den Zersetzungsproducten der Choloidinsäure, des Cholsterins und der Cholsäure vermittelst Salpetersäure, zeigt sich der innige Zusammenhang in der Constitution dieser drei Körper.

Ueber den Schwefelgehalt des Leims;

von *Demselben.*

Da der Schwefel ein fast nie fehlender Bestandtheil aller thierischen Gebilde ist, und vorzüglich bei allen albuminösen Körpern eine wichtige Rolle spielt, so war es um so auffallender, dafs die membranösen Gebilde, also der Leim, davon frei seyn sollten, denn so oft auch letzterer analysirt worden ist, war doch von einem Schwefelgehalte desselben nie die Rede. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig habe ich demnach diese Zweifel zu heben gesucht und einen, wenn auch kleinen, doch nicht zu vernachlässigenden Gehalt von Schwefel im Leim nachgewiesen, wie sich aus nachfolgenden Analysen ergiebt. Ein reines und ausgesuchtes Stück Hausenblase wurde in feine Stückchen zerschnitten, bei 120° getrocknet und analysirt. Zur Bestimmung des Schwefels wurde ein Ueberschufs von *vollkommen schwefelsäurefreiem* Kali, mit etwas Salpeter, in einer Silber-

schale geschmolzen und dann allmälig die zu untersuchende Substanz eingetragen. Die Oxydation geht auf diese Weise vollkommen ruhig und sicher vor sich. Die Masse wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Auf diese Weise gaben

I. 0,8695 Grm. Hausenblase 0,037 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0050049 Schwefel.

II. 1,392 Grm. Hausenblase 0,0545 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,00751936 Grm. Schwefel.

Dieses giebt in Procenten berechnet:

	I.	II.	Mittel.
Schwefel	0,58	0,54	0,56.

Um diese Analyse zu controliren, mufsten nun noch Schwefelbestimmungen von der Leimsubstanz im Zustande der vollkommensten Reinheit gemacht werden, und hierzu eignete sich wohl am besten die Analyse der Knochen und des Elfenbeins, da der in ihnen enthaltene Leim noch keine Veränderung erlitten haben konnte.

Zu diesem Zwecke wurden reine weifse Knochen sehr fein geraspelt und mehrere Male mit Aether behandelt, welcher das allenfalls noch vorhandene Fett löste. Um zu sehen, ob die mineralischen Bestandtheile der Knochen keine schwefelsauren Salze enthielten, wurden dieselben mit verdünnter Salzsäure behandelt, in der von der Gallerte abfiltrirten Flüssigkeit konnte jedoch keine Spur Schwefelsäure nachgewiesen werden. Zur Analyse wurden die Knochen ebenfalls bei 120° getrocknet.

I. 0,9792 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,518 Grm. Kohlensäure und 0,186 Grm. Wasser.

II. 2,927 Grm. gaben, mit Kali und Salpeter geschmolzen, 0,028 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,003860 Grm. Schwefel.

III. 1,465 Grm. Substanz gaben, auf eben die Weise behandelt, 0,013 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,001793 Grm. Schwefel.

Dieses entspricht in Procenten berechnet :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	14,43	»	»
Wasserstoff	2,11	»	»
Schwefel	»	0,13	0,12

Auf eben dieselbe Weise wurde auch feingeraspeltes, von Fett befreites und bei 120° getrocknetes Elfenbein behandelt.

I. 1,0215 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,653 Grm. Kohlensäure und 0,2475 Grm. Wasser.

II. 2,474 Grm. Substanz gaben, mit Kali und Salpeter geschmolzen, 0,025 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,003449 Grm. Schwefel.

In Procenten berechnet =

	I.	II.
Kohlenstoff	17,43	»
Wasserstoff	2,69	»
Schwefel	»	0,14.

Die Hausenblase ist schon so mannigfach analysirt worden, dafs ich die Analyse derselben nicht wiederholen zu müssen geglaubt habe. Nach Scherer's Analyse enthält dieselbe :

50,5 pC. Kohlenstoff und 6,9 Wasserstoff.

Nimmt man nun das in der Hausenblase gefundene Verhältnifs von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel zu einander als richtig und normal an, so würden sich auf die in den Knochen gefundene Menge Kohlenstoff folgende Werthe von Schwefel und Wasserstoff berechnen :

Nämlich 14,43 pC. Kohlenstoff würden 1,99 Wasserstoff und 0,16 Schwefel entsprechen.

Ebenso würden sich im Elfenbein auf 17,43 pC. Kohlenstoff 2,38 Wasserstoff und 0,19 Schwefel berechnen, eine Uebereinstimmung mit den gefundenen Resultaten, welche schwerlich genauer bei diesen unbedeutenden Mengen von Schwefel erwartet werden kann.

Der Ammoniakgehalt der Ackererde;

von Dr. *Krocker*.

Wenn wir die Beobachtungen, welche in Bezug auf die Assimilation des Stickstoffs durch die Pflanzen angestellt worden sind, erwägen, wenn wir die über diesen Gegenstand gemachten Erfahrungen in Betracht ziehen, so ist es wohl mehr als wahrscheinlich, dafs das in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak es sey, welches den Pflanzen den Stickstoff liefert. Die chemischen Eigenschaften des Ammoniaks, die Wirkung des thierischen Düngers auf den Gehalt der Kulturpflanzen an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, die Gegenwart von Ammoniaksalzen in den Pflanzen, die Verbreitung des Ammoniaks überhaupt, in allen Bodenarten, in Mineralien, in der Atmosphäre, im Wasser, der Indifferentismus des atmosphärischen Stickstoffs, rechtfertigen um so mehr jene Ansicht.

Was die Verbreitung des Ammoniaks betrifft, so scheint sie von der Art zu seyn, dafs man an dem Vorhandenseyn der den Pflanzen zur Bildung der stickstoffhaltigen Bestandtheile nöthigen Menge nicht zweifeln kann. Fast überall findet es sich, obwohl in geringer Menge, man könnte seine Verbreitung mit der in allen fruchtbaren Ackererden, in so vielen Mineralien, aber meist in kleinen Quantitäten enthaltenen Phosphorsäure vergleichen. Die so in-

teressanten Versuche Faraday's beweisen hinlänglich die Allgegenwart des Ammoniaks, man kann nicht zweifeln, dafs, wo irgend atmosphärische Luft, sich auch Ammoniak finden mufs.

Gewisse, für die Agrikultur unentbehrliche Substanzen sind dadurch ausgezeichnet, dafs das atmosphärische Ammoniak durch kräftige Verwandtschaft zurückgehalten wird.

Es ist bekannt, dafs Thonerde, der Beschaffenheit wegen um so mehr gebrannter Thon, dasselbe gleichsam ansaugen und wie poröse Körper verdichten. In unserer Ackererde müssen daher gewisse Quantitäten Ammoniak enthalten seyn, so wie sich dasselbe auch in Mergeln vorfindet, von denen ich mehrere in Bezug hierauf prüfte und die darin enthaltenen Mengen in einer früheren Notiz mittheilte.

Ich versuchte nun, auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig, den Ammoniakgehalt in verschiedenen Bodenarten zu bestimmen, zu welchem Zweck die zur Untersuchung nöthigen Substanzen einige Zoll, mitunter Fufs tief, von verschiedenen Stellen der Felder entnommen wurden. Nachdem sie bis zum lufttrockenem Zustande an einem geschützten Orte gelegen hatten, wurden sie sorgfältig mittelst eines feinen Haarsiebes von den etwa anhängenden organischen Substanzen befreit und zur Untersuchung verwandt.

Bei allen Ackererden, gleich von welcher Beschaffenheit, sogar bei fast reinem Sande, liefs sich das darin befindliche freie oder kohlensaure Ammoniak, welches bei feuchter Erde um so mehr mit den Wasserdämpfen entweichen mufs, sehr deutlich durch die Nebel erkennen, welche bei Annähern eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes sich bildeten. Je thoniger ein Boden, je mehr die Erde noch mit Feuchtigkeit durchdrungen war, um so stärker war diese Reaction. Je trockner die Substanz wurde, je sandiger der Boden war, um so schwächer trat diese Reaction hervor, immer aber liefs sich hierdurch deutlich bei allen darauf geprüften Bodenarten Ammo-

niakentwickelung nachweisen. Da das Ammoniak gewifs in sehr verschiedenen Formen in der Ackererde enthalten seyn mag, theils verbunden mit Thonerde, oder in Vereinigung mit nicht flüchtigen Säuren, zum Theil in Verbindung mit Kohlensäure etc., so ist es natürlich, dafs sich mit dem verdampfenden Wasser des Bodens zu gleicher Zeit Ammoniak verflüchtigt, dafs somit hierdurch, namentlich bei feuchtem Boden, die Pflanzen in einer an Ammoniak ziemlich reichen Atmosphäre sich befinden. Der ihr eigenthümliche Geruch der feuchten Ackererde scheint ein ammoniakalischer zu seyn und diesem Umstand zugeschrieben werden zu müssen.

In den lufttrocknen, feingesiebten Substanzen wurde, nach Erhitzen mit Natronkalk, nach der Methode der Stickstoffbestimmung von Will und Varrentrapp, das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt. Es verdient besonders bemerkt zu werden, dafs der erhaltene Platinsalmiak immer ganz rein krystallinisch dunkelgelb war und sich wesentlich durch seine Reinheit von jenem unterschied, welchen man durch Verbrennung von organischen stickstoffhaltigen Substanzen zu erhalten pflegt. Es sind daher nur höchst geringe Mengen desselben auf Kosten dieser Substanzen zu rechnen, doch sind auch andrerseits die erhaltenen Mengen so grofs, dafs sie unmöglich einem durch Dünger zugeführtem Ammoniakgehalt zugeschrieben werden können.

Ich erlaube mir nun zu den Versuchen selbst überzugehen. Zur Bestimmung der angeführten specifischen Gewichte wurden die Erden, so wie sie zur Untersuchung dienten, angewandt.

1) 10,69 Grm. lufttrockner Erde, von einem südwestlichen Abhange in der Nähe von Giefsen, eines sehr thonigen Bodens, welcher bald gedüngt werden sollte, gaben bei der Verbrennung 0,24 Grm. Platinsalmiak = 0,170 pC. Ammoniak. Das specifische Gewicht des Bodens war 2,39.

2) 16,52 Grm. eines nach Südwest gelegenen thonigen

Bodens, ebenfalls vor der Düngung, gaben 0,355 Grm. Platinsalmiak = 0,163 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,42.

3) 8,37 Grm. der Ackerkrume eines Bodens aus Hohenheim, welcher 1845 — 46 zu Weizen, nach gedüngtem Rapse, bestellt worden war, gaben 0,172 Grm. Platinsalmiak = 0,156 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,40.

4) 7,43 Grm. desselben Bodens Untergrund, durch Keuperthon gebildet, gaben 0,102 Grm. Platinsalmiak = 0,104 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,41.

5) 12,8 Grm. eines nach Südwest gelegenen Feldes bei Giefsen, thoniger Boden, vor der Düngung genommen, gaben 0,25 Grm. Platinsalmiak = 0,149 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,41

6) 10,87 Grm. einer nach Nordost gelegenen Ackererde bei Giefsen, thoniger Boden, vor der Düngung genommen, gaben 0,210 Grm. Platinsalmiak = 0,147 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,41.

7) 12 Grm. Ackererde eines zu Gerste bestellten, nach Nordost gelegenen Feldes bei Giefsen, thoniger Boden, gaben 0,228 Grm. Platinsalmiak = 0,143 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,44.

8) 15 Grm. einer Ackererde bei Giefsen, thoniger Boden, nach Nordost gelegenes Feld, vor der Düngung, gaben 0,275 Grm. Platinsalmiak = 0,139 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,41.

9) 9,31 Grm. eines lehmigen Bodens bei Giefsen, gaben 0,166 Grm. Platinsalmiak = 0,135 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,45.

10) 8,39 Grm. eines bei Giefsen nach Südwest gelegenen Feldes, vor der Düngung genommen, gaben 0,147 Grm. Platinsalmiak = 0,133 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,45.

11) 12,772 Grm. einer von Nordamerika aus dem Staate Illinois erhaltenen Erde, wahrscheinlich durch Austreten eines Landsee's aufgeschwemmt, noch nie gedüngt, jedoch schon viele Jahre bebaut, gaben 0,196 Grm. Platinsalmiak = 0,116 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,18.

12) 8,62 Grm. eines bei Giefsen bis jetzt noch nie gedüngten oder bebauten sandigen Bodens, gaben 0,11 Grm. Platinsalmiak = 0,096 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,50.

13) 9,37 Grm. einer lehmigen Erde, welche beim Ausgraben eines Knochenlagers aufgeschüttet wurde, gaben 0,109 Grm. Platinsalmiak = 0,088 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,50.

14) 13,102 Grm. eines sehr sandigen Bodens, welcher noch nie gedüngt oder bebaut worden, gaben 0,10 Grm. Platinsalmiak = 0,056 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,51.

15) 21,308 Grm. eines fast reinen Sandes, nie bebaut, gaben 0,088 Grm. Platinsalmiak = 0,031 pC. Ammoniak. Specifisches Gewicht = 2,61.

Nach diesen Versuchen läfst sich nicht verkennen, wie sehr der Gehalt an Ammoniak durch die Beschaffenheit des Bodens bedingt ist, um wie viel mehr, besonders durch thonigen Boden, im Verhältnifs zu sandigem, dasselbe zurückgehalten wird. Auch das specifische Gewicht giebt im Allgemeinen hierin einen Anhaltspunkt, wie es überhaupt möglich ist, mittelst desselben einigermafsen auf die Natur des Bodens schliefsen zu können, da es um so kleiner, je gröfser der Thon-, Kalk- oder Humusgehalt ist, je weniger Sand sich im Boden befindet.

Berechnet man, nur um ein Bild über die nach diesen Resultaten in der Ackererde enthaltene Menge von Ammoniak

zu geben, mit Zugrundelegung der specifischen Gewichte, wieviel Ammoniak in einer Bodenschicht, nur ein hessischer Fuſs = ¼ Meter tief, zu fester Substanz angenommen, für eine Hektare enthalten ist, so ergeben sich solche Mengen, daſs der Einwurf, es sey durch Dünger zugeführt, von selbst fortfällt.

Da ein hessischer Morgen = 2500□ Meter und eine Hektare = 4 hessischen Morgen = 10000□ Meter, so ist der Kubikinhalt der Bodenschicht einer Hektare, 0,25 Meter tief, fester Substanz = 2500 Kubikmeter, welche wiegen 2500000 Kilogramme, multiplicirt mit dem specifischen Gewichte des Bodens. So berechnet sich z. B. der Ammoniakgehalt der Erde Nr. 8, welche bei einem specifischen Gewicht 2,41 an Ammoniak 0,139 pC. enthält zu

$$\frac{2500000 \times 2{,}41 \times 0{,}139}{100} \times 2 = 16749 \text{ Pfund.}$$

Es ergaben sich dann folgende Zahlen, welchen die erwähnten Ammoniakbestimmungen in den Mergelarten beigefügt sind. Das specifische Gewicht der letzteren ist nur angenommen worden, nach der Bestimmung desselben in einem thonigen, an Ammoniak sehr reichen Mergel, so daſs der berechnete Ammoniakgehalt in den übrigen, mitunter sehr sandigen, zu gering angegeben seyn muſs.

Untersuchte Substanzen.	Ammoniakgehalt in 100 Tbl. lufttrockner Substanz.	Specifisches Gewicht.	Ammoniakgehalt einer Bodenschicht fester Substanz 0,25 Meter tief, auf einer Hektare, in Pfunden.
Thoniger Boden vor der Düngung . .	0,170	2,39	20314
Thoniger Boden	0,163	2,42	19723
Ackerkrume eines Bodens v. Hohenheim	0,156	2,40	18720
Untergrund desselben Feldes	0,104	2,41	12532
Thoniger Boden vor der Düngung . .	0,149	2,41	17953
Thoniger Boden vor der Düngung . .	0,147	2,41	17713
Zu Gerste bestellter Boden	0,143	2,44	17446
Thoniger Boden vor der Düngung . .	0,139	2,41	16749
Lehmiger Boden	0,135	2,45	16537
Lehmiger Boden	0,133	2,45	16292
Nie gedüngte Erde aus Amerika . .	0,116	2,18	12644
Sandiger, nie bebauter Boden . . .	0,096	2,50	12000
Ausgegrabene lehmige Erde	0,088	2,5	11000
Sandiger, nie bebauter Boden . . .	0,056	2,51	7028
Fast reiner Sand	0,031	2,61	4045
Mergel	0,0988	2,42	11952
	0,0955		11552
	0,0768		9288
	0,0736		8904
	0,0579	2,42	7004
	0,0077		931
	0,0047		568

Der sich auf die Erfahrung stützende wichtige Einflufs, welchen stickstoffhaltiger Dünger auf den Ertrag an stickstoffhaltigen Substanzen in den Erndten ausübt, dessen Wirkung indefs hauptsächlich den unorganischen Substanzen zugeschrieben werden mufs, scheint in Widerspruch mit diesen Angaben zu stehen, doch mufs man die verschiedene Beschaffenheit der Bodenarten, in Bezug auf Ammoniak fixirende Bestandtheile,

Lage etc. berücksichtigen, da der Ammoniakgehalt davon abzuhängen scheint. Der Gewinn an Zeit ist in der Agrikultur so wichtig, dafs auch das Ammoniak des Düngers in gewissen Bodenarten nicht ohne Wirkung seyn wird, obgleich die Menge dieses zugeführten Stickstoffs gering ist, in Bezug auf die in manchen Bodenarten schon vorhandene Menge.

In gewissen Fällen mufs ja überdiefs fast aller geerndteter Stickstoff aus der Atmosphäre entlehnt werden. Es ist bekannt, dafs auf den Wiesen ohne Zufuhr organischer Stoffe, ohne stickstoffhaltigen Dünger, Stickstoff im Heu in grofser Menge geerndtet wird.

Es werden im Allgemeinen im Elsafs, nach Boussingault, für einen Umlauf von fünf Jahren auf die Hektare 49086 Kilogramm feuchter Dünger gebracht. Nach seinen Angaben sind in diesem 203,2 Kilogramm Stickstoff = 246 Kilogramm = 492 Pfund Ammoniak enthalten, welche für jene Zeit vollkommen ausreichen. Wäre der Ammoniakgehalt der Erde Nr. 8, 16749 Pfund, durch Dünger auf die Hektare gebracht worden, so wären hierzu 3342038 Pfunde Dünger von jener Zusammensetzung erforderlich, auch bei Annahme eines gröfseren Gehaltes von Stickstoff im Dünger. Da in jenen Angaben der Ammoniakgehalt des feuchten Düngers nach Analysen der trocknen Substanz berechnet ist, würden die Zahlen so grofs seyn, dafs man nicht annehmen kann, dafs das Ammoniak durch dieses Mittel in den Boden gelangt seyn kann.

Analyse der Asche von Spinacea oleracea; von *Saalmüller* aus Meiningen.

Die eingeäscherte Pflanze war in einem Garten bei Giefsen gewachsen.

Die Analyse der Asche gab :

	directes Ergebnifs in 100 Theilen	nach Abzug der unwesentl. Bestandthl.
Kali	19,34	23,43
Natron . . .	20,33	24,63
Kalk	8,79	10,64
Bittererde . .	6,17	7,47
Eisenoxyd . .	1,74	2,10
Chlornatrium .	10,57	12,81
Phosphorsäure .	7,07	8,56
Schwefelsäure .	3,67	4,44
Kieselerde . .	4,86	5,88
Kohlensäure .	7,41	»
Kohle etc. . .	10,07	»
	100,02	99,96.

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Pflanze = 19,76.

Analyse der Aschen von Lolium perenne und von Scirpus lacustris; von *Fleitmann* aus Schwerte.

Die eingeäscherten Pflanzen waren in der Nähe von Giefsen gewachsen.

1) *Lolium perenne* von dem Rasenplatze eines Gartens :

	Directes Ergebnifs der Analyse in 100 Theilen	Nach Abzug der unwesentl. Bestandthl.
Kali	27,94	30,09
Kalk	8,47	9,12
Bittererde . .	13,79	4,08
Eisenoxyd . .	1,44	1,55
Chlornatrium .	5,29	5,79
Chlorkalium .	8,75	9,39
Phosphorsäure.	11,17	12,03
Schwefelsäure.	3,52	23,79
Kieselerde . .	22,44	24,17
Kohlensäure .	1,63	»
Kohle etc. . .	6,70	»
	101,18	100,01.

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Pflanzen = 8,66 pC.

2) *Lolium perenne*, von einem andern Standorte :

	Directes Ergebnifs der Analyse in 100 Theilen	Nach Abzug der unwesentl. Bestandthl.
Kali	8,23	9,71
Natron . . .	13,22	15,60
Kalk	6,18	7,30
Bittererde . .	»	»
Eisenoxyd . .	1,89	2,23
Chlornatrium .	17,32	20,46
Phosphorsäure.	13,38	15,79
Schwefelsäure .	2,56	3,02
Kieselsäure .	22,03	26,00
Kohlensäure .	»	»
Kohle etc. . .	15,12	»
	99,85	100,01.

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Pflanze 11,40.

3. *Scirpus lacustris* aus der Lahn.

	Directes Ergebnifs der Analyse in 100 Theilen	Nach Abzug der unwesentl. Bestandthl.
Kali	12,42	15,29
Natron . . .	»	»
Kalk	5,94	7,31
Bittererde . .	2,09	2,57
Eisenoxyd . .	0,95	1,17
Chlornatrium .	22,24	27,35
Chlorkalium .	3,19	3,96
Phosphorsäure.	7,69	9,46
Schwefelsäure.	3,90	4,80
Kieselerde . .	22,83	28,09
Kohlensäure .	»	»
Kohle etc. . .	18,34	»
	99,59	100,00.

Analyse der Asche des Klee's (Trifolium pratense); von *E. N. Horsford* aus Albany.

Der Klee war in der Nähe von Giefsen cultivirt und vollkommen bis zur Blüthe entwickelt. Es wurden Stengel, Blätter und Blüthen zusammen eingeäschert.

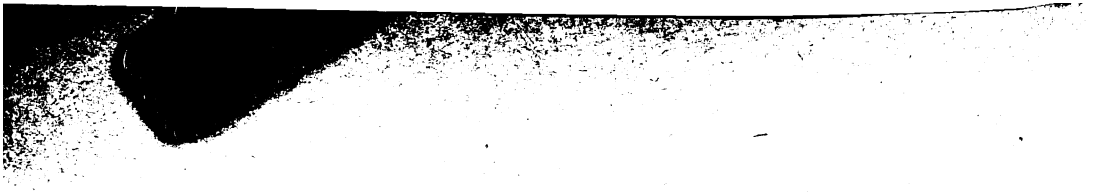
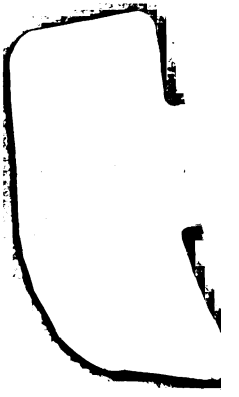
	Directes Ergebnifs in 100 Theilen	Nach Abzug der unwesentl. Bestandthl.
Kali	12,164	16,101
Natron	30,757	40,713
Kalk	16,556	21,914
Bittererde	6,262	8,289
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,506	0,670
Chlornatrium	3,573	4,730
Phosphorsäure	2,957	3,914
Schwefelsäure	0,801	1,063
Kieselerde	1,968	2,605
Kohlensäure	22,930	»
Kohle etc.	1,244	»
	99,718	100,000.

Aschenprocente des bei 100° getrockneten Klee's = 11,17.

Berichtigungen.

Seite 232 Z. 15 v. o. lies 175 statt 177.
» 252 » 17 » » l. neun st. neuen.
» » » 18 » » l. Oenanthylsäure st. Oxanthylsäure.
» » » 18 » » füge Caprinsäure hinzu.
» 258 » 18 » » l. Gaultheriasäure st. Gallussäure.
» » » 19 » » l. Glycocoll st. Glycocole.
» 264 » 18 » » l. Jamieson st. Jamison.
» 339 » 4 » » l. $C_4 \begin{matrix} H_2 \\ O_3 \end{matrix}$ st. $C_4 \begin{matrix} H_3 \\ O_3 \end{matrix}$.

» 345 6 v. u. ist statt des Satzes : Die Zusammensetzung der Oelsäure etc. Folgendes zu lesen :

Die Zusammensetzung der Oelsäure wird durch die Formel: $C_{36}\ H_{34}\ O_4$ (Gottlieb) ausgedrückt; sie weicht von der Formel der übrigen fetten Säuren wesentlich ab; während diese letzteren im sogenannten freien oder Hydratzustande gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff, in manchen Fällen sogar mehr Wasserstoff enthalten, enthält die Oelsäure auf 36 Aeq. Kohlenstoff nur 34 Aeq. Wasserstoff. An der Luft nimmt sie sehr rasch ihr zwanzigfaches Volumen Sauerstoff auf und geht in die Säure $C_{36}\ H_{33}\ O_5$ über. Die Elaidinsäure besitzt eine der Oelsäure gleiche Zusammensetzung. Es ist sehr bemerkenswerth, dafs durch die Einwirkung der Wärme auf die Oelsäure unter andern Producten Caprinsäure und Caprylsäure gebildet werden.

Druck der C. Lichtenberger'schen Buchdruckerei (W. Keller) in Giefsen.